

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

19.2.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

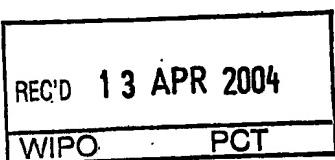
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 2月19日

出願番号  
Application Number: 特願2003-040642

[ST. 10/C]: [J.P 2003-040642]

出願人  
Applicant(s): 谷岡 明彦  
独立行政法人理化学研究所  
株式会社 フューエンス



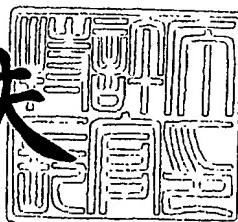
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 PJ020850  
【提出日】 平成15年 2月19日  
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿  
【国際特許分類】 B05B 5/00  
【発明の名称】 固定化方法、固定化装置および微小構造体製造方法  
【請求項の数】 19  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区石川町 2-3-16-417  
【氏名】 谷岡 明彦  
【発明者】  
【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢 2番 1号 理化学研究所内  
【氏名】 山形 豊  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都渋谷区広尾 1-11-5-1403 株式会社  
フューエンス内  
【氏名】 井上 浩三  
【特許出願人】  
【識別番号】 592256553  
【氏名又は名称】 谷岡 明彦  
【特許出願人】  
【識別番号】 000006792  
【氏名又は名称】 理化学研究所  
【特許出願人】  
【識別番号】 302064588  
【氏名又は名称】 株式会社 フューエンス

**【代理人】**

【識別番号】 100072051

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 杉村 興作

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100059258

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 杉村 晓秀

**【手数料の表示】**

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】**

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0216261

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固定化方法、固定化装置および微小構造体製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイステップと、

前記エレクトロスプレイステップで噴霧された溶液中の目的物質をその機能性および／または活性を保持したまま乾燥した状態で任意の形状の被塗物に静電気力で固定化して、ナノメートルオーダーの厚さの乾燥した微小構造体を形成する固定化ステップと、

を含む固定化方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の固定化方法において、

前記エレクトロスプレイステップの前に、前記溶液に含まれる目的物質の平均粒径を調整するステップをも含む、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の固定化方法において、

前記エレクトロスプレイステップの前に、前記溶液は所定の平均分子量の目的物質を溶解または分散させて調製される、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の固定化方法において、

前記エレクトロスプレイステップは、

静電噴霧時間と前記微小構造体の厚さとの関係を示す検量線を前記溶液の種類別に予め設定し、使用する前記溶液の種類に合う前記検量線を使用して、所望の膜厚に応じて前記静電噴霧の時間を設定するステップをも含む、  
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の固定化方法において、

前記被塗物は、少なくとも微弱な導電性を持つ基板、フィルム、多角柱状部材、円柱状部材、微粒子、球状物質、または多孔質体のうちいずれか 1 つである、  
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項 6】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の固定化方法において、

前記被塗物は絶縁性であり、

前記固定化方法は、さらに、

イオン発生器を使用して発生させたイオン風を前記被塗物上の微小構造体へ供給して除電するステップを含む、  
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の固定化方法において、

前記エレクトロスプレイステップは、纖維を形成するのに適した物質を前記目的物質として使用し、この目的物質を静電噴霧して纖維状微小構造体を形成させ、

前記固定化するステップは、前記纖維状微小構造体を前記被塗物に固定化する  
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項8】 請求項7に記載の固定化方法において、

前記纖維を形成するのに適した物質は線状高分子である、  
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項9】 請求項7または8に記載の固定化方法において、

前記被塗物は多角柱状部材または円柱状部材であり、この被塗物を回転させることにより前記纖維状微小構造体を前記被塗物表面上に巻き取るステップをも含む、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1項に記載の固定化方法において、

前記エレクトロスプレイステップは、  
前記キャピラリーを走査するステップ、前記キャピラリーの角度を任意に変化させてスプレイ方向を変化させるステップ、または前記被塗物を走査するステップのうち少なくとも1つのステップをも含む、  
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項11】 請求項1～10のいずれか1項に記載の固定化方法において、

前記エレクトロスプレイステップは、前記キャピラリーを振動させるステップをも含む、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項12】 請求項1～11のいずれか1項に記載の固定化方法において、前記エレクトロスプレイステップは、前記キャピラリーが複数設けられている場合には、各キャピラリーに供給される各々の電圧または電流を最適値に調節するステップをも含む、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項13】 請求項1～12のいずれか1項に記載の固定化方法において、前記溶液に印加される電圧は間欠的に供給される、  
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項14】 請求項1～13のいずれか1項に記載の固定化方法において、前記溶液および／または静電噴霧された前記目的物質が接触する部分は前記溶液および／または前記目的物質に耐性を有する、  
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項15】 請求項1～14のいずれか1項に記載の固定化方法において、コリメータ電極、イオン流供給手段、または加圧空気供給手段の少なくとも1つを用いて、前記エレクトロスプレイステップで静電噴霧された前記目的物質を収束させるステップをも含む、  
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項16】 請求項1～15のいずれか1項に記載の固定化方法において、少なくとも静電噴霧および固定化が行なわれる空間をケースで囲み、このケース内に不活性ガス、および／または、清浄な乾燥空気を供給するステップをも含む、

ことを特徴とする固定化方法。

【請求項17】 請求項16に記載の固定化方法において、前記ケース内を減圧化、或いは、真空化するステップをも含む、  
ことを特徴とする固定化方法。

【請求項18】 固定化装置であって、少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイ手段と、

前記エレクトロスプレイ手段で噴霧された溶液中の目的物質がその機能性および／または活性を保持したまま乾燥した状態で静電気力で固定化される任意の形状の被塗物を支持する支持手段と、

前記キャピラリーを走査する手段、前記キャピラリーの角度を任意に変化させてスプレイ方向を変化させる手段、または前記被塗物を走査する手段の少なくとも1つの手段と、

を具える固定化装置。

**【請求項19】** ナノメートルオーダーの厚さの微小構造体を製造する方法であつて、

纖維を形成するのに適した少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイステップと、

前記エレクトロスプレイステップで噴霧された溶液中の目的物質の機能性および／または活性を保持したまま乾燥した状態で任意の形状の被塗物に静電気力で固定化して、ナノメートルオーダーの厚さの纖維状の乾燥した微小構造体を形成する固定化ステップと、

を含む方法。

#### **【発明の詳細な説明】**

#### **【0001】**

#### **【発明の属する技術分野】**

本発明は、エレクトロスプレイ手段を用いて、目的物質をその機能性および／または活性を保持したまま固定化する固定化装置および方法に関するものであり、特に、平坦な基板のみならず、微粒子、球状物質、フィルムなどの任意の形状の物体にナノメーターオーダーで目的物質を固定化する固定化装置、方法、およびナノメートルオーダーの微小構造体の製造方法に関するものである。

#### **【0002】**

#### **【従来の技術】**

従来、種々の物質を固定化する技術として様々な薄膜製造技法が開発されてきた。例えば、従来技法のスピンドルコーティング法は、回転する基板に上から溶液を

滴下して、遠心力により溶液を伸展させ、揮発成分を蒸発させることより、均一な有機物あるいは無機物の薄膜を形成するものである。

また、従来技法のディップコーティング法は、目的物質を含むコーティング液に基板を浸して、その後、基板を上方に引き上げ基板に付着している液膜を乾燥させて薄膜を形成するものである。

上述したスピンドルコーティング法およびディップコーティング法は、乾燥時に加熱が必要であり、この乾燥過程の加熱で目的物質の機能性や活性が損なわれる場合が多い。また、生体高分子などの場合は、自然乾燥では乾燥に時間がかかり即座に活性を失ってしまうものも多い。また、溶媒に揮発性物質を用いれば加熱が原則的に不要になり、乾燥は速くなる場合もあるが、様々な目的物質の機能性や活性を損なわず、かつ、十分な揮発性を持つような性質の溶媒はほとんどなく、特に生体高分子に使用可能でこのような性質を持つ溶媒は存在しないものと考えられる。従って、これらの従来技法では、様々な目的物質の諸機能や活性を保持したまま固定化することはできない。さらに、これらの従来技法は、薄膜を形成させる部材としては、平坦な基板を使用することを前提としており、その他の形状の被塗物の表面に薄膜を形成させる目的には適さない。

#### 【0003】

スポットティング、コーティング装置は、万年筆の針先のように微小なギャップによりその隙間に液体を保持できる金属製のチップあるいはコータにより液体を基板上に塗布し、その後乾燥して薄膜を形成する装置である。この装置も、同様の理由、即ち乾燥時間が長くかかるため、活性を損ない易い生体高分子などの薄膜形成は困難である。

#### 【0004】

インクジェット法は、目的の機能性高分子などを溶かした溶媒を小さな液滴としてノズルより噴射し、これを基板に付着させて乾燥させることにより薄膜を形成する方法である。しかしながら、この方法も、前記と同様の理由、即ち乾燥時間が長くかかるため、活性を保持したままで機能性高分子等を固定化して薄膜を形成するのは困難である。

#### 【0005】

或いは、高分子などの薄膜を形成する従来方法としては蒸着法（熱蒸着、レーザ蒸着、イオン化蒸着、電子ビームなど）があるが、この従来法は、加熱などの方法で目的高分子を蒸発させて基板上に堆積させるものである。

この蒸着法は、加熱などの方法で目的高分子を蒸発させて基板上に堆積させるものであるため、目的物質が熱分解する恐れがあり、特に反応性が高い高分子や生物学的活性を持つ生体高分子などは、蒸発過程においてその諸機能や生物学的活性が破壊されてしまう場合がほとんどである。従って、従来の蒸着法は、加熱などに強いごく僅かな種類の高分子、例えばPPS、PE、PVDFなどのエンジニアリングプラスチックしか目的物質として利用できない。従って、この従来技法では、様々な目的物質の諸機能や活性を保持したまま固定化することはできない。

#### 【0006】

或いは、高分子などの薄膜を形成する従来方法としてはスパッタリング法があるが、この従来法は、目的物質（ターゲット）に加速されたイオン粒子を衝突させ、その衝突による運動エネルギーによってターゲット分子を弾き出し、基板上に付着させて成膜する方法である。

このスパッタリング法では、イオン粒子の衝突によってターゲット分子が弾き出されるときに、例えば目的物質（高分子）の主鎖が切断されラジカルが生成されたり、当該ラジカルが再重合したりするなど目的物質の性質に大きな変化を及ぼす場合が多い。また同様に、ターゲット分子が弾き出されるときに、目的物質の諸機能や生物学的活性が破壊されてしまう恐れもある。さらに、この方法では、高真空中でのプラズマあるいは高熱に曝されるため、目的物質の諸機能や生物学的活性が破壊されてしまうことが多い。従って、この従来技法では、様々な目的物質の機能や活性を保持したまま固定化することはできない。

#### 【0007】

或いは、ブレード、引き上げ、加圧スプレイなど従来技術も存在するが、これらの方法は、成膜時に加熱などを必要とする、或いは、均一な薄膜を形成できない、さらにはナノメートルオーダーの薄膜形成ができないなどの問題がある。

さらに、従来技術としてCVD法（化学蒸着）があるが、これは、気相中（および堆積後）で何らかの化学反応をさせて目的物質を得る方法であるため、目的物

質を化学変化させずにそのまま固定化するような用途には使用できない。

#### 【0008】

生体高分子（たんぱく質など）或いは機能性高分子を堆積・固定化し、かつ、その生物学的活性や機能性を保つためには、これらの物質が変性・変質を受けにくい条件で固定化して薄膜などを形成させる必要があるが、上述したように従来の方法や装置では困難であった。物質が変性・変質を受けにくい条件の1つは、生体高分子などを含んだ溶液を極めて高速に乾燥させることであるが、通常液体の蒸発速度は常温では限られており基板上への塗布等によって塗り広げられた液体が乾燥する速度は真空中といえども限界がある。乾燥速度を速める一つの方法は、目的の物質を含んだ溶液を加熱することであるが、ほとんどの生体高分子、機能性高分子は加熱により変性・変質してしまい、生物学的活性や機能性を損なうという問題がある。

その他に、生体高分子等を変性させることなく固体化する手法としては、凍結乾燥法があるが、この手法によると凍結を行った状態で薄膜の形状を維持することは困難であり、通常は粉体となってしまうという問題がある。

#### 【0009】

そこで、生体高分子をその機能や活性を保持したまま固定化する技術としてエレクトロスプレイデポジション法（ESD法）が開発されている（例えば、特許文献1、2および非特許文献1を参照されたい。）。このESD法は、生体高分子などを含むサンプル溶液に高電圧を印加して静電噴霧（エレクトロスプレイ）を行い、静電噴霧された生体高分子をその機能や活性を保持したままアースされた基板上に堆積させるというものである。

さらに、従来のESD法とは異なり、キャピラリーを使用せずに表面弹性波振動子上に試料溶液を供給し、その溶液を帶電させて素子表面上から霧化し、それを静電気力で基板に固定化する装置や方法（例えば特許文献3（未公開）を参照されたい。）が開発されている。

#### 【0010】

##### 【特許文献1】

国際公開第98/58745号パンフレット（6-7ページ、図1）

**【特許文献2】**

特開2001-281252号公報（段落0008-0010、図2）

**【特許文献3】**

特願2001-339593号明細書（段落0030、図1）

**【非特許文献1】**

アナリティカル・ケミストリ Vol.71 (1999年、p1415 ~1420 及びp3110 ~3117; モロゾフ他)

**【0011】****【発明が解決しようとする課題】**

上述したESD法および固定化方法を実現する従来装置は幾つか開発されているが、これら従来装置の基板（被塗物）としては、少なくとも微弱な導電性を持つ金属やガラス製の平板を使用する。例えば、上述した特許文献1（PCT国際公開第98/58745号パンフレット）、特許文献2（特開2001-281252号公報）、或いは非特許文献1（アナリティカル・ケミストリ Vol.71）には、エレクトロスプレイ（静電噴霧）により核酸や蛋白質等の生体高分子の生物活性を保持したまま基板上にフィルム状やスポット状に固化する方法・装置が開示されている。このESD法は、少量の目的物質からでも薄膜を形成できるというメリットがある。この従来のESD法では、平坦な基板上の生体高分子を固定化してその機能や活性を保持した数ミクロンの厚さの生体高分子「薄膜」を作製することを主たる目的としていた。或いは、従来のESD法は、エレクトロスプレイのキャピラリーとターゲットとなる基板と間にマスク手段を介在させ、アレイ状に生体高分子のスポット、即ち、「マイクロアレイ（DNAチップ）」を平坦な基板上に作製することを目的としていた。

**【0012】**

しかしながら、このような従来のエレクトロスプレイ装置から作製される、生体高分子を固定化した薄膜やDNAチップではその用途が限られている。そこで、様々な目的物質を様々な形状で固定化する方法や装置、或いは、様々な形状の被塗物に様々な目的物質を乾燥した状態でナノメートルオーダーの所望の厚さで固定化する方法や装置の開発が望まれていた。

**【0013】****【課題を解決するための手段】**

従って、本発明の目的は、上述した問題を解決し、目的物質をその機能性および／または活性を保持したまま、ナノメートルオーダーの厚さで任意の形状の被塗物に乾燥した状態で固定化する固定化方法および装置を提供する。なお、ここで「固定化」とは、溶媒に分散および／または溶解した目的物質から、安定的な状態で、即ちその生物学的或いは機能的な活性を保持したまま、ほぼ乾燥状態で被塗物上に、例えば、薄膜、不織布状膜、または3次元微小構造体などを形成させることを意味する。

即ち、本発明の実施態様による固定化方法は、

少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイステップと、

前記エレクトロスプレイステップで噴霧された溶液中の目的物質をその機能性および／または活性を保持したまま乾燥した状態で任意の形状の被塗物に静電気力で固定化して、ナノメートルオーダーの厚さの乾燥した微小構造体を形成する固定化ステップと、

を含むことを特徴とする。

本発明によれば、溶液中に分散、或いは溶解している様々な目的物質をその機能性および／または活性を保持したままほぼ乾燥した状態で任意の形状の被塗物に静電気力で固定化して、ナノメートルオーダーの厚さの乾燥した微小構造体を形成することが可能となる。

**【0014】**

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、

前記エレクトロスプレイステップの前に、前記溶液に含まれる目的物質の平均粒径を調整するステップをも含む、  
ことを特徴とする。

例えば、前記溶液を遠心分離器にかけて目的物質の平均粒径を調整する、または、前記溶液をフィルタ（例えば、ナノフィルタなど）に通して目的物質の平均粒径を調整するなどによって、粗い粒子を除去し、平均粒径を小さくすることに

よって、ナノメートルオーダーの薄膜を形成させやすくなる。さらに、粗い粒子の除去、および不純物（ゴミ）の除去、また平均粒径の減少はキャピラリーのノズルの詰まりを無くし、さらに、より細いノズル口径のキャピラリーを使用可能にし、より薄く微細な構造を持つ薄膜などを形成することを可能にする。

#### 【0015】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、前記エレクトロスプレイステップの前に、前記溶液は、所定の平均分子量の目的物質（溶質）を溶解または分散させて調製される、ことを特徴とする。

本発明によれば、目的物質の性質、または、所望の前記ナノメートルオーダーの厚さに応じて、使用する目的物質の平均分子量を調製することによって、所望の膜厚、および、所望の微小構造を持つ構造体を形成することができる。

#### 【0016】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、前記エレクトロスプレイステップは、静電噴霧時間と前記微小構造体の厚さとの関係を示す検量線を前記溶液の種類別に予め設定し、使用する前記溶液の種類に合う前記検量線を使用して、所望の膜厚に応じて前記静電噴霧の時間を設定するステップをも含む、ことを特徴とする。

さらに詳細に、前記溶液の濃度と前記微小構造体の厚さとの関係を示す検量線、前記溶液に含まれる前記目的物質の平均分子量と前記微小構造体の厚さとの関係を示す検量線、および、前記溶液に含まれる目的物質の平均粒径と前記微小構造体の厚さとの関係を示す検量線のうちの少なくとも1つを前記溶液の種類別に予め設定し、使用する前記溶液の種類に合う前記検量線を使用して、所望の膜厚に応じて前記静電噴霧の時間を設定するステップとともに好適である。

或いは、前記エレクトロスプレイステップは、前記溶液の濃度と前記纖維状微小構造体を構成する纖維の直径との関係を示す検量線を前記溶液の種類別に予め設定し、使用する前記溶液の種類に合う前記検量線を使用して、前記纖維の所望の直径に応じて、前記溶液の濃度を設定するステ

ップとすることも好適である。即ち、前記纖維状微小構造体を構成する纖維の所望の直径に応じて前記溶液の濃度を設定することが好適である。

これらの本発明によれば、一旦、各種の検量線さえ作製すれば、簡易かつ簡便に再現性良く所望の膜厚および所望の微小構造を持つ薄膜（3次元微小構造体）、或いは、所望の直径の纖維からなら薄膜（3次元微小構造体）を作製することが可能になる。例えば、これら種々の検量線データを記憶装置に格納しておき、溶液情報（目的物質名、溶液濃度、所望の微小構造体の厚さ、所望の直径など）に応じて、適合する検量線データを参照することによって、スプレー時間や溶液濃度などを決定する。このようにして、スプレー時間や溶液濃度などを自動的に調整することによって、所望の膜厚や所望の直径の目的物質を固定化することが可能となる。

#### 【0017】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、  
前記被塗物は、少なくとも微弱な導電性を持つ基板、フィルム、多角柱状部材、円柱状部材、微粒子、球状物質、または多孔質体、のうちいずれか1つである  
、  
ことを特徴とする。

本発明によれば、様々な形状の被塗物に目的物質を固定化することが可能となる。このように多種多様な被塗物に目的物質を固定化できれば、様々な用途に固定化した目的物質を利用することが可能になる。例えば、微粒子、球状物質、または多孔質体の表面上にある薬効を持つ生体高分子などをその機能性および／または活性を保持したまま固定化できれば、この生体高分子などを被覆した微粒子などを薬剤として利用したDDS（ドラッグデリバリシステム）に応用することが期待される。

#### 【0018】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、  
前記被塗物は絶縁性であり、  
前記固定化方法は、さらに、  
イオン発生器を使用して発生させたイオン風を前記被塗物上の微小構造体へ供給

して除電するステップを含む、  
ことを特徴とする。

被塗物が絶縁性である場合は、固定化された微小構造体が持つ電荷が保持されたままとなり、新たにスプレーされた目的物質が静電的に反発し継続的に固定化させることが困難となるが、本発明によれば、イオン風によって被塗物上の帶電した微小構造体の帶電を除去することができるようになり、絶縁性の物質の被塗物にも安定的に目的物質の固定化が可能となる。

#### 【0019】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、  
前記エレクトロスプレイステップは、纖維を形成するのに適した物質を前記目的物質として使用し、この目的物質を静電噴霧して纖維状微小構造体を形成させ、

前記固定化するステップは、前記纖維状微小構造体を前記被塗物に固定化する  
ことを特徴とする。

好適には、前記纖維を形成するのに適した物質を線状高分子とする。  
本発明によれば、ナノメートルオーダーの直径の纖維状微細構造体からなる、  
ナノメートルオーダーの膜厚の3次元メッシュ構造体（多孔質体）や不織布状構造体を形成することができる。このようなメッシュ構造体や不織布状構造体は、表面積が非常に大きく多孔質の連通構造であるため、触媒、センサーチップ、再生医療用培地、バイオフィルター、発色ファブリックなど様々な用途へ利用することが可能である。

#### 【0020】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、  
前記被塗物は多角柱状部材または円柱状部材であり、この被塗物を回転させることにより前記纖維状微小構造体を前記被塗物表面上に巻き取るステップをも含む、  
ことを特徴とする。

本発明によれば、広い面積に、および、部材のほぼ全体に効率良くかつ均一な

膜厚でメッシュ構造体や不織布状構造体を作製することができる。

### 【0021】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、  
前記エレクトロスプレイステップは、  
前記キャピラリーを走査するステップ、または、前記キャピラリーの角度を任意に変化させてスプレイ方向を変化させるステップ、前記被塗物を走査するステップのうち少なくとも1つのステップをも含む、  
ことを特徴とする。

本発明によれば、キャピラリーまたは被塗物の走査やキャピラリーの角度の変化（即ちキャピラリー或いはキャピラリーを支持する部材の首振り）によって、より均一に溶液を静電噴霧して、より広い面積の被塗物に均一に目的物質を堆積させることができる。

### 【0022】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、  
前記エレクトロスプレイステップは、前記キャピラリーを振動させるステップをも含む、  
ことを特徴とする。

本発明によれば、振動によって静電噴霧が促進され短時間で所望の膜厚の薄膜を得ることができる。また、目的物質が纖維を形成するのに適している場合は、この振動によって、纖維状構造体が延伸され、より細長い纖維状構造体を形成することが可能となる。

換言すれば、本発明によれば、纖維を形成するのに適した物質をスプレイし集めて巻き取ることによりナノサイズの直径を持つステープルファイバー（一本の長纖維）または短纖維によりをかけることによりできあがるナノメートルサイズの纖維直径を有する紡績糸を作ることができる。即ち、本発明は、ナノメートルサイズの纖維直径を有する纖維の紡績方法として利用可能である。

### 【0023】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、  
前記エレクトロスプレイステップは、前記キャピラリーが複数設けられている

場合には、各キャピラリーに供給される各々の電圧または電流を最適値に調節するステップをも含む、  
ことを特徴とする。

本発明によれば、複数のキャピラリーに供給される電圧を個別に制御することができるため、全てのキャピラリーで安定的に静電噴霧を行うことが可能となる。

#### 【0024】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、  
前記溶液および／または静電噴霧された前記目的物質が接触する部分は前記溶液および／または前記目的物質に耐性を有する、  
ことを特徴とする。

本発明によれば、腐食性を持つ溶媒や溶質などから目的物質を固定化することが可能である。

#### 【0025】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、  
コリメータ電極、イオン流供給手段、または加圧空気供給手段の少なくとも1つを用いて、前記エレクトロスプレイステップで静電噴霧された前記目的物質を収束させるステップをも含む、  
ことを特徴とする。

本発明によれば、ターゲットの被塗物への向かって飛ぶ目的物質を効率良く収束させることができる。

#### 【0026】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、  
少なくとも静電噴霧および固定化が行なわれる空間をケースで囲み、このケース内に不活性ガス、および／または、清浄な乾燥空気を供給するステップをも含む、  
ことを特徴とする。

本発明によれば、不活性ガスが目的物質の活性や機能性が損なわれるのを防止し、清浄な乾燥空気が溶媒の急速な蒸発を促して、目的物質をほぼ乾燥した状態

で被塗物へ固定することができ、結果的に目的物質の活性や機能性が損なわれるのを防止することができる。

### 【0027】

また、本発明のさらなる実施態様による固定化方法は、前記ケース内を減圧化、或いは、真空化するステップをも含む、ことを特徴とする。

本発明によれば、減圧によって静電噴霧された目的物質の液滴の移動度が高まり、静電噴霧が効率良く実施できる。

### 【0028】

本発明を上述したように方法の形態で説明してきたが、本発明は、これら方法に相当する装置、製造方法の実施態様としても実現可能である。

例えば、本発明による固定化装置は、

少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイ手段と、

前記エレクトロスプレイ手段で噴霧された溶液中の目的物質がその機能性および／または活性を保持したままほぼ乾燥した状態で静電気力で固定化される任意の形状の被塗物を支持する支持手段と、

前記キャピラリーを走査する手段、前記キャピラリーの角度を任意に変化させてスプレイ方向を変化させる手段、または前記被塗物を走査する手段のうちの少なくとも1つの手段と、

を具えることを特徴とする。

本固定化装置は、前記被塗物を多角柱状部材または円柱状部材とし、この被塗物を回転させることにより前記繊維状微小構造体を前記被塗物表面上に巻き取る手段を具えることもできる。

### 【0029】

さらに、例えば、本発明によるナノメートルオーダーの厚さの微小構造体を製造する方法は、

繊維を形成するのに適した少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイステッ

と、

前記エレクトロスプレイステップで噴霧された溶液中の目的物質の機能性および／または活性を保持したままほぼ乾燥した状態で任意の形状の被塗物に静電気力で固定化して、ナノメートルオーダーの厚さの纖維状の微小構造体を形成する固定化ステップと、

を具えることを特徴とする。

### 【0030】

#### 【発明の実施の形態】

図1は、本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置の基本的な構成を示す構成図である。図に示すように、本固定化装置100は、キャピラリー102、ガードリング104、シールド106、乾燥空気流入口108、ケース110、導電性サブストレート（被塗物）120、およびXYステージ130を具える。キャピラリー102は電極（図示しない）を具えており、この電極を使用してキャピラリー102内に供給された目的物質を含む溶液に所定の高電圧を印加する。溶液が、微小な液滴となってキャピラリー102先端部から導電性サブストレート120へ向かって静電噴霧される。ガードリング104にはコリーメーティング電圧が供給され、これによって静電噴霧された微小液滴が効率良く中央付近に集められ、微小液滴は飛行中に乾燥されながら、アースされた導電性サブストレート120へ向かう。そして、微小液滴は、目的物質の機能性および／または活性を保持してほぼ乾燥した状態、かつ、ナノメートルオーダーの厚さで導電性サブストレート120表面に固定化される。乾燥空気流入口108から清浄な乾燥空気をケース110に供給して、目的物質を急速に乾燥させる。XYステージによって導電性サブストレート120を任意に走査（移動）して、目的物質を均一な厚さで固定化し、さらには広い面積の基板上に目的物質を均一に固定化することができる。

### 【0031】

図示はしていないが、キャピラリーと基板との間にマスクを設けることも可能である。また、被塗物となる基板に絶縁性物質を使用する場合は、基板をアース（即ち除電）することができない。そこで、本固定化装置に、イオン発生器（図

示せず) 設け、これによって発生させたイオン風を絶縁性の前記被塗物上の微小構造体へ吹き付けて除電することが好適である。静電噴霧を行う際には、帶電したパーティクルあるいはナノファイバー(目的物質)が静電気力により基板に吸引されて付着する必要がある。このため堆積物が持つ電荷を逃がす電気伝導性がない物体へ静電噴霧を行うと、基板が帶電し、新たにスプレイされたナノファイバー等を反発するため継続的に堆積させることは困難である。これを解決するためには、基板の帶電を何らかの方法で取り除く必要がある。ひとつ的方法は、コロナ放電等を用いるイオン発生器により発生したイオン風を利用して除電を行う方法が可能である。これは、コロナ放電などの大気中でのガス放電現象等に伴い発生する正負双方のイオンを基板付近に送ることで帶電と反対の電荷をもつイオンのみが基板に付着し電荷を中和する。これにより継続的に静電噴霧を行うことが可能となる。また、放電部位近傍に中和電極等を設けて、正あるいは負のイオンのみを風として送ることにより積極的に除電することができる。さらに、このような正あるいは負のいずれか一方のイオンを利用して静電噴霧されたナノファイバーと反対の電位に帶電させることにより積極的に捕集効率を高めることも可能である。イオン風を送る方法は、ESDと同時に送る方法と、ESDによるスプレイとイオン風を交互に送る方法の2通りが考えられる。後者の場合、微細なパーティクルである静電噴霧された目的物質が風に影響されにくくなるためより安定してスプレイが可能になると考えられる。

### 【0032】

図2は、本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置の変形例を示す構成図である。図に示すように、本固定化装置200は、キャピラリー202、加速・収束電極204a, 204b, 204c、導電性・多孔質コリメータ205、導電性円柱(被塗物)220を具える。静電噴霧された目的物質を含む液滴は、加速・収束電極204a, 204b, 204cによって加速或いは収束させられる。その後、アースされた導電性円柱220によって形成される電界に引かれて導電性円柱220へと移動する。コリメータ205は接地電圧よりも僅かに高い電圧が印加されていて、静電噴霧された液滴(目的物質)を電気的に吸引することができるが、その表面には加圧空気の流れがあり、目的

物質はコリメータ表面には着地せずに収束される。即ち、このコリメータ205は、図に示すように連通孔があり、その連通孔を通じて外側から内側に加圧空気が供給されているため、目的物質はコリメータ表面には着地せずに中央に収束される。

### 【0033】

そして、最終的に目的物質は接地されている導電性円柱220へ到達し固定化される。この導電性円柱220は適切な速度で回転しており、収束された目的物質が、機能や活性を保持したまま乾燥した状態で均一にその表面に固定化される。

さらに、目的物質として纖維を形成するのに適した物質（例えば線状高分子など）を使用すれば、本固定化装置は目的物質をその活性や機能性を保持したままナノファイバーの纖維として巻き取る装置として使用することができる。

### 【0034】

図3は、本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置のさらなる変形例を示す構成図である。図に示すように、本固定化装置300は、キャピラリー302、圧電アクチュエータ303、コリメータ電極305、およびサブストレート320を具える。静電噴霧中、ノズルとなるキャピラリー302は、加振手段としての圧電アクチュエータ303に接続され、これによってキャピラリーは水平方向に加振される。図中に拡大して示したように、キャピラリー先端部に形成されたテイラーコーン(TaylorCone)から飛び出す目的物質が、この振動によって引き伸ばされる。即ち、この振動によって、目的物質を纖維状に引き伸ばして静電噴霧することができ、結果的により細い直径の纖維状物質として目的物質を固定化することが可能となる。さらには、より薄い膜厚の不織布状薄膜を形成することが可能となる。即ち、目的物質を纖維状に引き伸ばすことによって、目的物質をナノメートルオーダーの厚さで、または、その薄膜を形成する纖維状物質をナノメートルオーダーの直径で固定化することが可能となる。

### 【0035】

図4Aは、本発明による固定化方法で使用されるマルチノズルタイプのキャビ

ラリーを示す概観図であり、図4Bは、マルチノズルタイプのキャピラリーの断面図である。このようなマルチノズルを使用すると、静電噴霧の効率を向上させることができる。図に示すように、マルチノズルとはおよそ $100\mu\text{m}$ 以下の直径のキャピラリーを多数個ひとつの基板上に形成したもので、シリコンマイクロマシニング技術、厚膜フォトレジスト技術、あるいは超精密機械加工法などによって形成が可能である。これらのノズルすべてにサンプル溶液を供給し高電圧をかけることで同時に静電噴霧を行い、大量の微小液滴を噴霧して効率良く目的物質を固定化することが可能となる。

### 【0036】

図5は、マルチプルキャピラリーに設けた電極への印加電圧を生成する電子回路の構成図である。マルチプルキャピラリーは、ノズルに設けた電極すべてを導通させ、同電位とする方法もあるが、キャピラリーのわずかな大きさの違いにより電界集中の強度が変化する可能性もあり、すべてのノズルから同時に安定的にスプレイを行うことは難しい可能性がある。そのため、各ノズルを個別に絶縁し、それぞれに電流制御回路（定電流回路）を取り付けることによりすべてのノズルで一定量の電流によりスプレイが安定的に行われるようになることができる。この場合、印加電圧供給線に、図のようにキャパシタを介して高周波電源を接続することで間欠的に電圧を供給して間欠スプレイを発生させ、多数個のノズルで安定的にスプレイを維持することも可能である。これにより、大量の微小液滴を静電噴霧して、目的物質を高速かつ安定的に固定化することが可能になる。

### 【0037】

図6は、本発明による固定化装置を使用して球状の微粒子（被塗物）表面に目的物質を固定化する様子を示す模式図である。図に示すように、静電噴霧された目的物質600は、支持体610で支持された微粒子620の表面に固定化され、ナノメートルオーダーの厚さの被覆630が形成される。

### 【0038】

図7は、本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置のさらなる変形例を示す構成図である。図に示すように、固定化装置700では、グラウンドされた導電性電極710上に非導電性基板720が置かれる。こ

の導電性電極710は、スプレーに必要な高電界を発生させるために必要である。非導電性基板720（サブストレート）の側方あるいは上方よりイオン風を吹き付け、ESDによるチャージアップを解消する（除電）、あるいは事前に逆方向の電荷に帯電させる。

図に示すように、イオン発生器740は、チャージワイヤ742（およそ100μm以下の細いワイヤー）や先端のとがった電極からコロナ放電等によりイオンを発生させこれを送風機746からの風にのせ、メッシュ状の対向電極748を通して噴出することにより行う。除電あるいは帯電のためのイオン風等の供給は、エレクトロスプレーと同時にあっても良いし、スプレーされたパーティクルの移動を妨げないためには、スプレーとイオン風等を交互に発生させても良い。

### 【0039】

図8は、図7に示した固定化装置の変形例を示す構成図である。図に示すように、固定化装置800では、グラウンドされた導電性電極810上で非導電性基板（絶縁性素材）820を一定の速度或いは断続的に移動する。例えば、帶状あるいはシート状の非導電性基板820を移動させるために、図に示すような絶縁性素材巻取り装置822を設けそれを回転させる。また、図8の固定化装置800は、図7と同様に、イオン発生器840を含み、このイオン発生器840は、チャージワイヤ842、送風機846、対向電極（メッシュ）848などを含む。

このように、サンプルを連続的に固定化する場合は、非導電性素材を搬送する機構の上流に、イオン発生器などの除電／帯電装置を設け、そしてエレクトロスプレーさせる部分を下流に設ける。これによって、サンプルの連続的な固定化が可能となる。

### 【0040】

図9は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール(PEG)の薄膜を高分解能の原子間力顕微鏡(AFM)で測定したAFM像である。薄膜の作製条件は、目的物質としてPEG(ポリチレングリコール)、平均分子量は500K(50万)、濃度は2.5g/L、キャピラリー内に電極への印加電圧は4000V、静電噴霧および固定化が行われる空間(ケース内)の湿度は20%、基板とキャピラリーとの間の距離は5cm、静電噴霧時間は30秒である。

。図に示すように、約20nm～80nmの膜厚で目的物質の薄膜が形成されていることが観察できる。

#### 【0041】

図10～図13は、本発明による固定化方法で基板上に作製したインペルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。薄膜の作製条件は、静電噴霧時間については、図10が10分、図11が30分、図12が60分、図13が120分である。その他の条件は、全て同じであり、目的物質としてインペルターゼ（シグマ社製Baker's yeast由来）、濃度は0.5g/L、キャピラリー内の電極への印加電圧は約2000～3000V、静電噴霧および固定化が行われる空間（ケース内）の湿度は20%以下、基板とキャピラリーとの間の距離は約5cmである。図に示すように、静電噴霧時間が長くなるほど凹凸のサイズが大きくなることが観察できる。また、凹凸からなる微小構造体（薄膜）を構成する「粒子」のサイズは図10～13を通じてほぼ同じであることも観察できる。

#### 【0042】

図14～図17は、本発明による固定化方法で基板上に作製したインペルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。薄膜の作製条件は、試料（目的物質）濃度については、図14が0.5g/L、図15が1.25g/L、図16が2.5g/L、図17が5.0g/Lである。また、静電噴霧時間は10分であり、その他の条件は、図10～図13と同じである。図に示すように、試料濃度が濃くなるほど凹凸のサイズが大きくなることが観察できる。また、凹凸からなる微小構造体（薄膜）を構成する「粒子」のサイズは図14～17を通じてほぼ同じであることも観察できる。従って、静電噴霧時間と試料濃度とは、薄膜の形成状況に同様の影響を与えることがわかる。

#### 【0043】

図18は、本発明による固定化方法で基板上に作製したインペルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：4万倍）である。薄膜の作製条件は、目的物質としてインペルターゼ（シグマ社製Baker's yeast由来）、濃度は2.5g/L、キャピラリー内に電極への印加電圧は約2000～3000V、静電噴霧および固定

化が行われる空間（ケース内）の湿度は20%以下、基板とキャピラリーとの間の距離は約5cm、静電噴霧時間は10分である。図に示すように、この薄膜は、約数10nm～100nmの球状の粒子から構成されていることが観察できる。

#### 【0044】

図19は、本発明による固定化方法で基板上に作製したラクトアルブミン（ $\alpha$ -Lactalbumin）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：4万倍）である。薄膜の作製条件は、目的物質としてラクトアルブミン（シグマ社製Bovine milk由来）、その他の条件は図18と同様である。図に示すように、この薄膜は、3次元の網目状微小構造であることが観察できる。

#### 【0045】

図20は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸（PAA、平均分子量25万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：4万倍）である。薄膜の作製条件は、目的物質以外は図18と同様である。図に示すように、この薄膜は、約百数10nm～数100nmの楕円状の粒子およびその粒子の両端が他の粒子と網目状に纖維状の紐で連結された3次元の網目状微小構造であることが観察できる。

#### 【0046】

図21は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレンギリコール（PEG、平均分子量50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：4万倍）である。薄膜の作製条件は、目的物質以外は図18と同様である。図に示すように、この薄膜は、約百数十nm～数百nmの球状の粒子およびその粒子が他の粒子と網目状に纖維状の紐で連結された3次元の網目状微小構造であることが観察できる。図20と図21とを比較すると、PAAよりもPEGの方が網目構造の密度が高く、1つの粒子に多くの纖維状の紐が連結されていることが観察できる。

#### 【0047】

図22～図24は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレンギリコール（PEG、平均分子量4千～50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。薄膜の作製条件は、図22は平均分子量4千、図23は平均分子量2万、図24は平均分子量50万である。その他の薄膜の作製条件は図18と

同様である。

これらの図に示すように、これらの薄膜は、約数nm～数百nmの球状の粒子およびその粒子が他の粒子と網目状に連結された3次元の網目状微小構造であることが観察できる。これらの図を比較すると、平均分子量の大きいものほど、球状粒子及びそれを結ぶ繊維状の紐からなる3次元網目構造がはっきり観察できる。但し、分子量が4千の場合（図22）は、倍率の問題で粒子／繊維構造が明瞭には観察できなかった。

#### 【0048】

図25～図27は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸（PAA、平均分子量4千～25万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。薄膜の作製条件は、図25は平均分子量4千、図26は平均分子量2万5千、図27は平均分子量25万である。その他の薄膜の作製条件は図18と同様である。

これらの図に示すように、これらの薄膜は、約数nm～数百nmの球状の粒子およびその粒子が他の粒子と網目状に連結された3次元の網目状微小構造であることが観察できる。これらの図を比較すると、平均分子量の大きいものほど、球状粒子及びそれを結ぶ繊維状の紐からなる3次元網目構造がはっきり観察できる。但し、分子量が4千の場合（図25）は、倍率の問題で粒子／繊維構造が明瞭には観察できなかった。

#### 【0049】

図28～図30は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。薄膜の作製条件は、静電噴霧時間について、図28は5分、図27は10分、図30が30分である。その他の薄膜の作製条件は図18と同様である。

図29及び図30に示すように、これらの薄膜は、約数重～数百nmの球状の粒子およびその粒子が他の粒子と繊維状の紐で網目状に連結された3次元の網目状微小構造であることが観察できる。静電噴霧時間が5分間（図28）では、基板表面上に粒子がスポット状に単独で存在しており、粒子同士を連結する繊維状の紐はまだ観察できない。

### 【0050】

図31は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸（PAA、平均分子量25万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：4万倍）である。

図32は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：4万倍）である。

図中の白抜きの矢印で指し示した部分が纖維状構造である。高倍率にすると熱で薄膜表面が損傷を受けてしまうため写真が若干不鮮明になっているが、実際には纖維状構造がはっきりと観察できるはずである。図に示すように、約数百nmの粒子、およびこの粒子同士を繋ぐ約数nm～十数nmの纖維が観察できる。

なお、作製した薄膜を構成する生体高分子などの生物的活性や機能性などはもちろん保持されている。

### 【0051】

図33、図34、および図35は、本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG）の薄膜の電子顕微鏡写真である。図に示すように、分子量3万（図31）では薄膜は粒子状物質から構成され、溶液の濃度を変更しても纖維状にはならない。本固定化方法では、図34に示すように、溶液中のPEGの分子量が約50万、濃度1g/Lでは纖維状の構造体が形成され、さらに、図35に示すように溶液濃度が高い20g/Lでは構造体の纖維直径がさらに太くなる。実験によって、PEGの場合は分子量が5万を超えると纖維状の構造体になることが判明した。また、溶液の濃度を薄くすれば、より細い纖維直径を得られることも判明した。

### 【0052】

図36は、PEGの分子量50万における溶液濃度と、当該溶液を本発明の方法で固定化した纖維（目的物質）の直径との関係を示す検量線のグラフである。図に示すような検量線を溶液の種類別に作成しておけば、この検量線を利用して溶液濃度を調整することによって、作製される構造体の纖維直径を所望の太さに容易に調整することが可能である。特に、溶液の濃度を薄く設定することによって、数nm～数百nmの直径の纖維からなる微小構造体（薄膜）を安定的に作製することができる。例えば、PEGを用いて数nmの纖維直径を所望する場合は溶液

濃度を約0.1g/Lに設定し、数10nmの纖維直径を所望する場合は溶液濃度を約1.0g/Lに設定すれば、所望の纖維直径の纖維から構成される微小構造体を作製可能である。本実施例では、一例として分子量50万のPEGの検量線を示したが、その他の分子量或いはその他の種々の目的物質についても検量線を用意すれば、所望の纖維直径の纖維からなる微小構造体を容易に安定的に作製し得る。

#### 【0053】

本発明による固定化方法、装置、作製方法で作成した微小構造体は、上述したようにナノメートルオーダーの粒子や纖維状の紐からなる3次元の網目構造を持つ多孔質体である。従って、目的物質の生物学的活性や機能を保持した多孔体として各種フィルタ、および、多孔体の非常に大きい表面積を利用した触媒など様々な用途への応用が期待できる。

#### 【0054】

本明細書では、様々な実施態様で本発明の原理を説明してきたが、これら実施態様における装置、方法、製造方法には、幾多の修正や変更を施すことができることに留意されたい。

例えば、上述した実施例では、目的物質の蛋白質としてインペルターゼおよびラクトアルブミンを用い、纖維を形成するのに適した線状高分子としては、PEGおよびPAAを用いて微小構造体（薄膜）を形成したが、本発明はこれら以外の様々な目的物質を固定化して微小構造体を作製することが可能である。

例えば、目的物質として、低分子有機EL用化合物（キノリノールを配位子としたアルミニウム錯体等）、或いは高分子有機EL用化合物（ポリビニルカルバゾール等）を用いることも可能であり、これら有機EL用化合物の機能的な活性（電界発光特性）を保持した状態で所望の膜厚で固定化することが可能である。また、本発明では、このようなEL用の低分子や高分子の均一な分布を図れるため、均一な性質を持つ膜を作製することができ、さらに、光の散乱を防止し、作製した膜の発光量を増加させることができるとなる。

#### 【0055】

例えば、具体的な目的物質としては、シクロペンタジエン誘導体、テトラフェ

ニルブタジエン、オキサジアゾール誘導（EM2）体、ピラゾキノリン誘導体（PZ10）、ジスチリルアリレーン誘導体（DPVBi）、トリフェニルジアミン（TPD）、ペリノン誘導体（P1）、オリゴチオフェン誘導体（BMA-3T）、ペリレン誘導体（tBu-PTC）、Alq<sub>3</sub>、Znq<sub>2</sub>、Beq<sub>2</sub>、Zn（ODZ）<sub>2</sub>、Al（ODZ）<sub>3</sub>、等の低分子化合物を用いることができる。

さらに、目的物物質としては、PPVやCN-PPV等のポリパラフェニレンビニレン誘導体、PATやPCHMT等のポリチオフェン誘導体、PPPやFPP-PPP等のポリパラフェニレン誘導体、PMPSやPPS等のポリシラン誘導体、PAPAやPDPA等のポリアセチレン誘導体、その他PVKやPPD等の各種誘導体である高分子化合物も使用することができる。これらの目的物質を薄膜として固定化すれば、有機EL素子として利用することができる。

さらに、例えば、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル系フェニルシクロヘキサン系化合物、フェニルピリミジン系化合物、4-[4-n-デシルオキシベンジリデンアミノ]2-メチルブチルシンナメート(DOBAMBC)、シップ（アゾメチン）系化合物、アゾキシ系化合物、シアノビフェニル系化合物、フェニルジオキサン系化合物、トラン系化合物、ステロイド系化合物などを高分子と混合して薄膜として固定化すれば、液晶素子として利用できる。

#### 【0056】

さらに、目的物質を溶解・分散する溶媒には、目的物質の性質に応じて水のみならず各種有機・無機溶媒を使用することが可能である。

例えば、溶媒としては、使用する目的物質に応じて、二硫化炭素等の無機系溶媒、ヘキサンやベンゼン等の炭化水素系溶媒、クロロホルムやプロモベンゼン等のハロゲン化合物溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、フェノール等のアルコール・フェノール系溶媒、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、酢酸やジメチルホルムアミド等の酸及びその誘導体系溶媒、アセトニトリルやベンゾニトリル等のニトリル系溶媒、ニトロベンゼンやピリジン等のニトロ化合物及びアミン系溶媒、ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物系溶媒などを用いることが可能である。

また、各種溶媒における電気伝導度は、効率的に電界集中を発生させるために

10mS/cm以下とすることが好適である。

### 【0057】

また、上述した実施例では、単一の目的物質を固定化したが、複数の目的物質を溶解した溶液を使用して静電噴霧する、或いは、異なる目的物質を溶解した溶液を複数用意して別々のキャピラリーからそれぞれ静電噴霧するなどして複数の目的物質からなるハイブリッド型の微小構造体（薄膜など）を形成することも可能である。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置の基本的な構成を示す構成図である。

【図2】 本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置の変形例を示す構成図である。

【図3】 本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置のさらなる変形例を示す構成図である。

【図4】 4Aは本発明による固定化方法で使用されるマルチノズルタイプのキャピラリーを示す概観図であり、4Bはマルチノズルタイプのキャピラリーの断面図である。

【図5】 マルチプルキャピラリーに設けた電極への印加電圧を生成する電子回路の構成図である。

【図6】 本発明による固定化装置を使用して球状の微粒子（被塗物）表面に目的物質を固定化する様子を示す模式図である。

【図7】 本発明による固定化方法で使用するシングルキャピラリーの固定化装置のさらなる変形例を示す構成図である。

【図8】 図7に示した固定化装置の変形例を示す構成図である。

【図9】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール(PEG)の薄膜を高分解能の原子間力顕微鏡(AFM)で測定したAFM像である。

【図10】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインペルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。

【図11】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインペルターゼの薄膜

の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。

【図12】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。

【図13】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。

【図14】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。

【図15】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。

【図16】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。

【図17】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。

【図18】 本発明による固定化方法で基板上に作製したインベルターゼの薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：4万倍）である。

【図19】 本発明による固定化方法で基板上に作製したラクトアルブミン（ $\alpha$ -Lactalbumin）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：4万倍）である。

【図20】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸（PAA、平均分子量25万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：4万倍）である。

【図21】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：4万倍）である。

【図22】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量4千～50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。

【図23】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量4千～50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。

【図24】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量4千～50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）で

ある。

【図25】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸（PAA、平均分子量4千～25万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。

【図26】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸（PAA、平均分子量4千～25万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。

【図27】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸（PAA、平均分子量4千～25万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。

【図28】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。

【図29】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。

【図30】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：1万倍）である。

【図31】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリアクリル酸（PAA、平均分子量25万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：4万倍）である。

【図32】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG、平均分子量50万）の薄膜の電子顕微鏡写真（倍率：4万倍）である。

【図33】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG）の薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図34】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG）の薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図35】 本発明による固定化方法で基板上に作製したポリエチレングリコール（PEG）の薄膜の電子顕微鏡写真である。

【図36】 溶液濃度と固定化された纖維（目的物質）の直径との関係を示す検量線のグラフである。

#### 【符号の説明】

100 固定化装置

102 キャピラリー

104 ガードリング

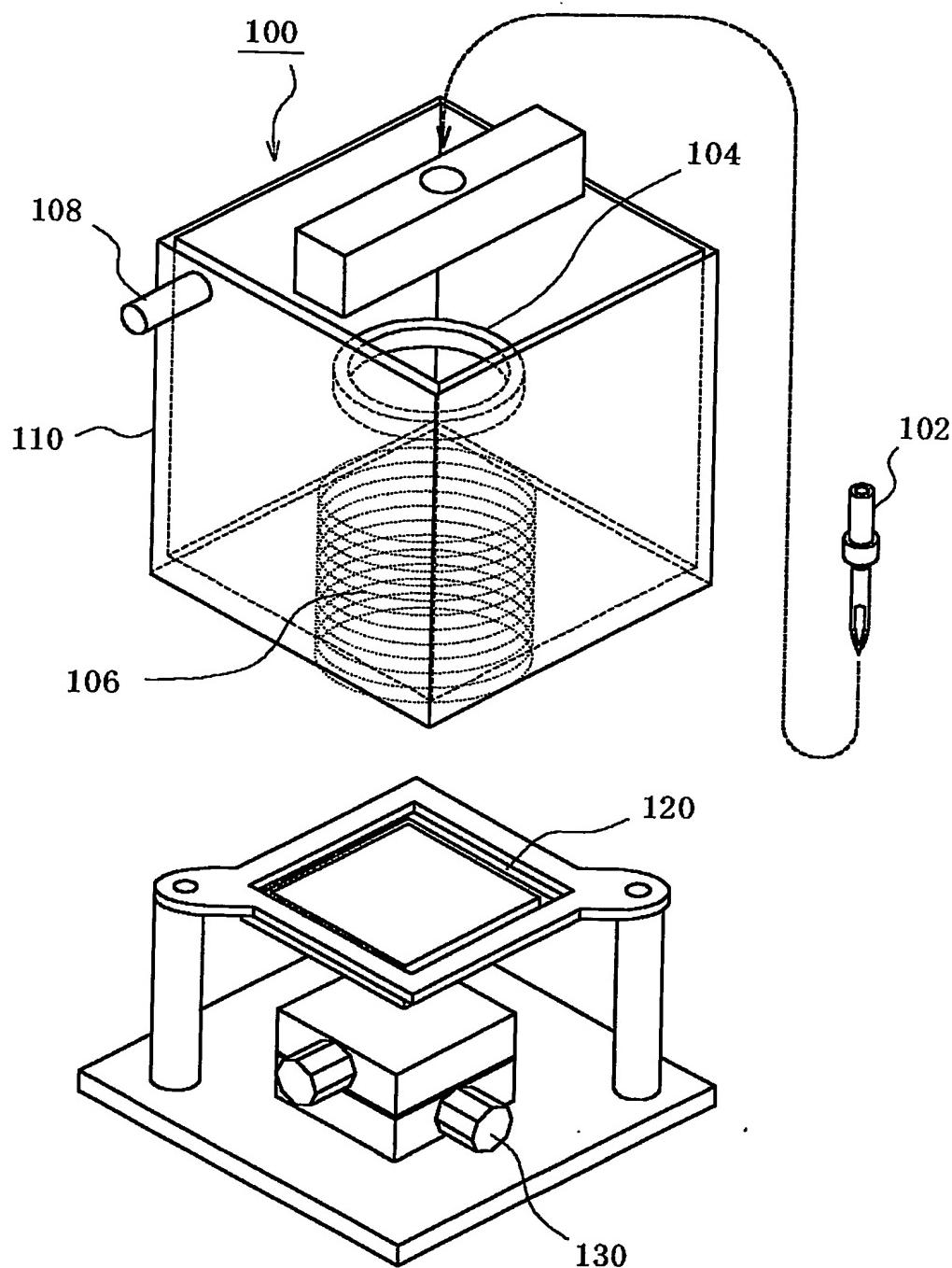
- 106 シールド  
108 乾燥空気流入口  
110 ケース  
120 導電性サブストレート（被塗物）  
130 XYステージ  
200 固定化装置  
202 キャピラリー  
204a, 204b, 204c 加速・収束電極  
205 導電性・多孔質コリメータ  
220 導電性円柱（被塗物）  
300 固定化装置  
302 キャピラリー  
303 圧電アクチュエータ  
305 コリメータ電極  
320 サブストレート  
700 固定化装置  
710 導電性電極  
720 非導電性基板  
740 イオン発生器  
742 チャージワイヤ  
746 送風機  
748 対向電極  
800 固定化装置  
810 導電性電極  
820 非導電性基板（絶縁性素材）  
822 絶縁性素材巻取り装置  
840 イオン発生器  
842 チャージワイヤ  
846 送風機

848 対向電極（メッシュ）

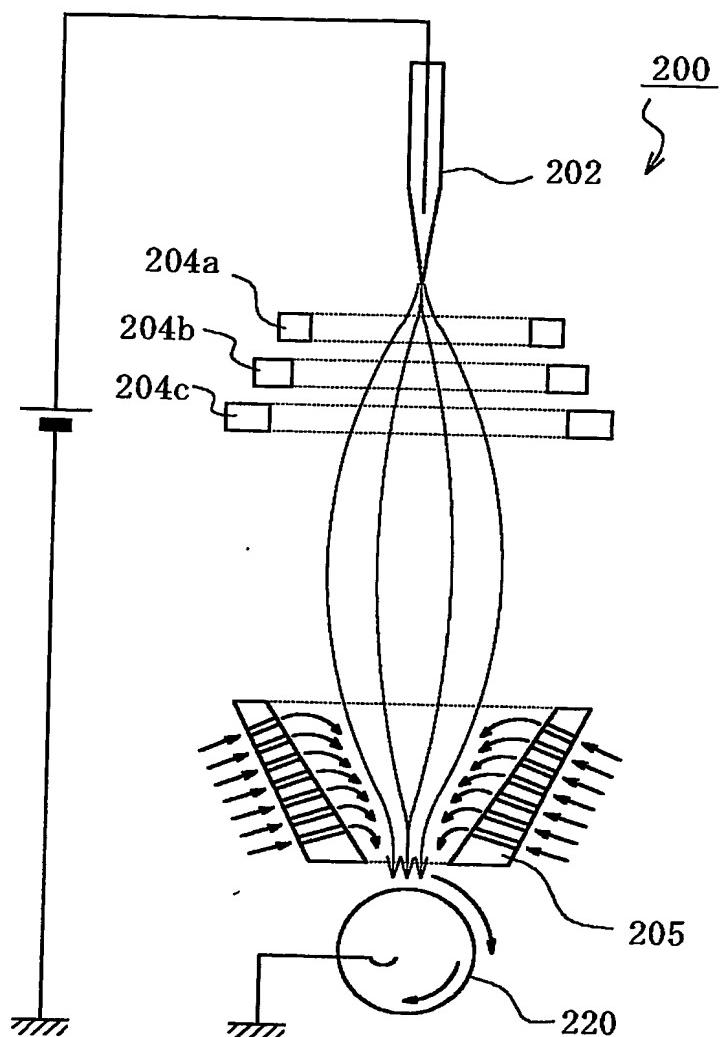
【書類名】

図面

【図1】

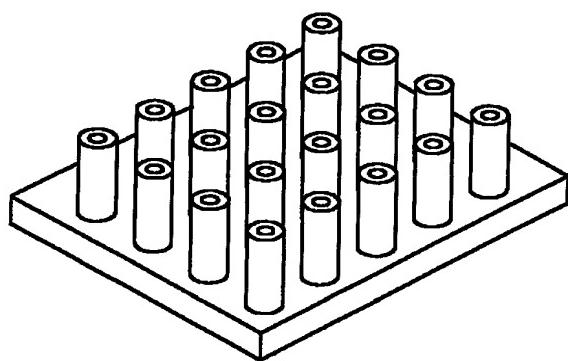


【図2】



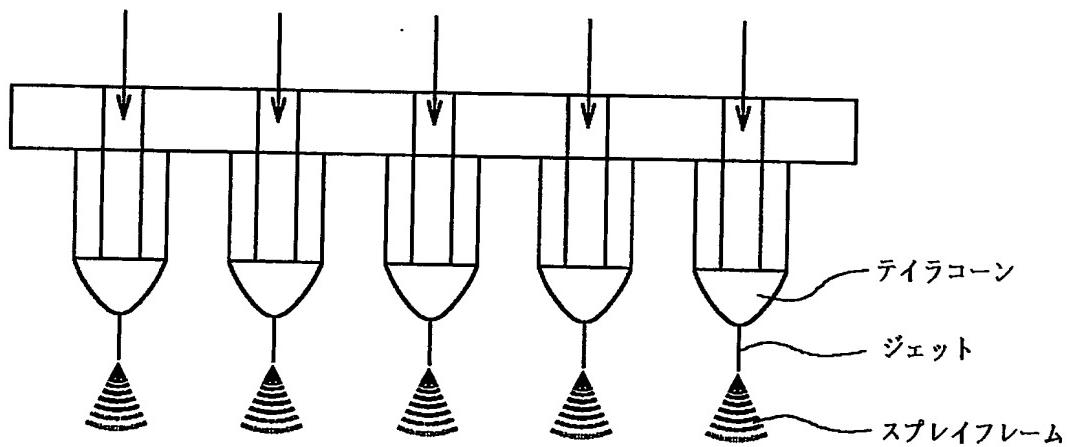
【図4】

A

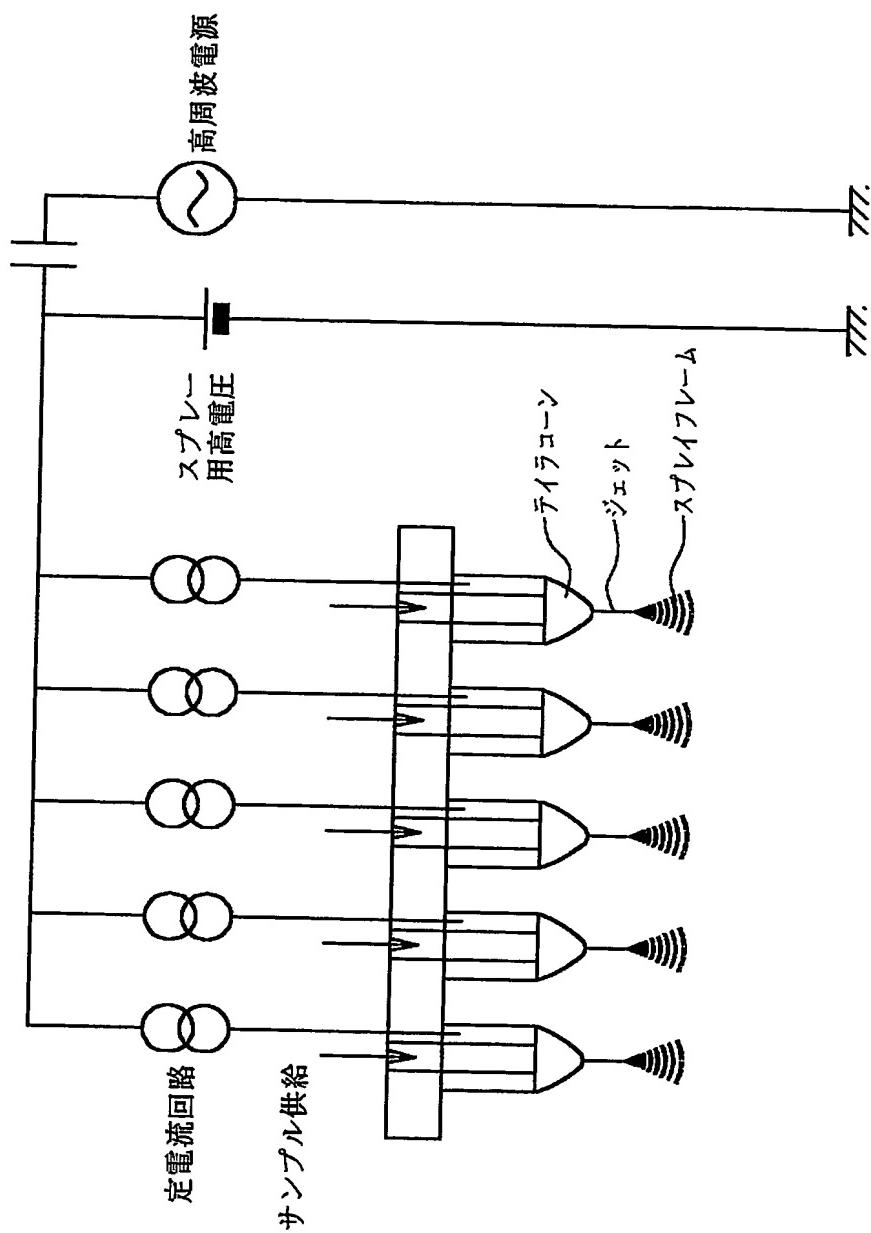


B

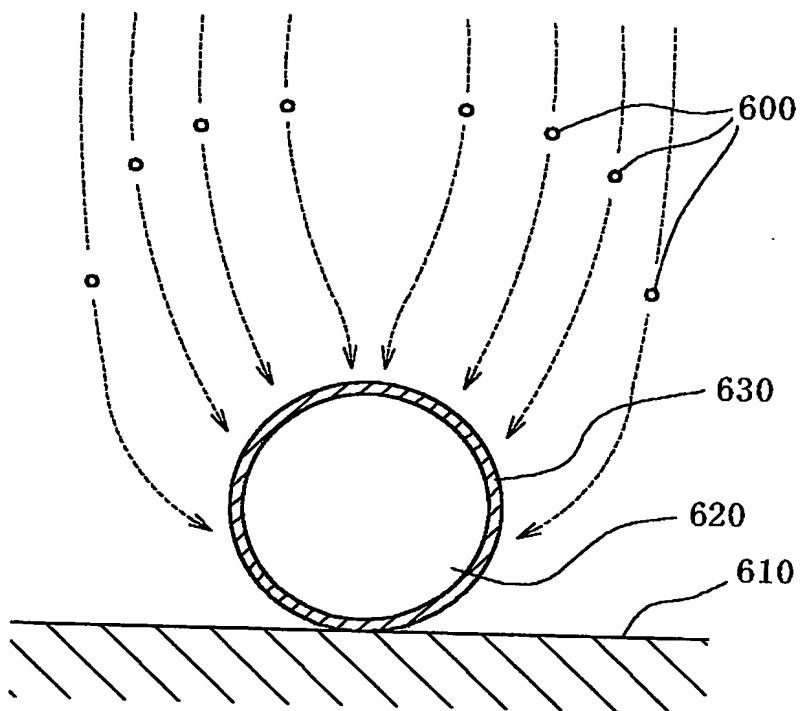
サンプル供給



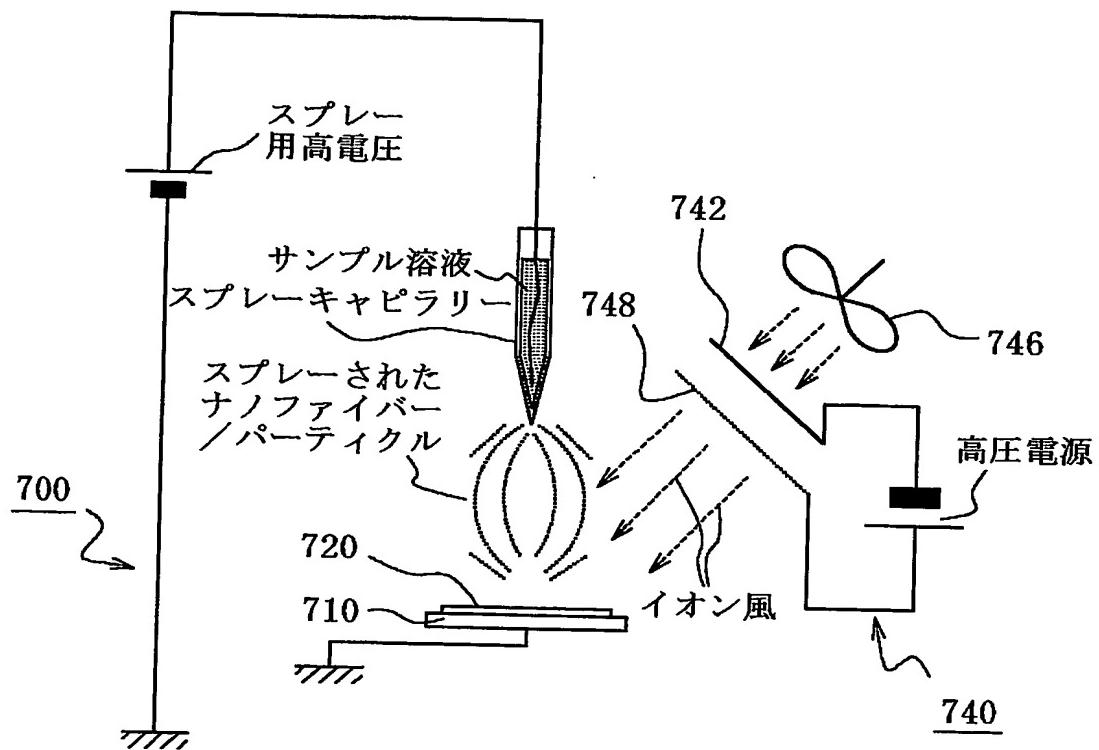
【図5】



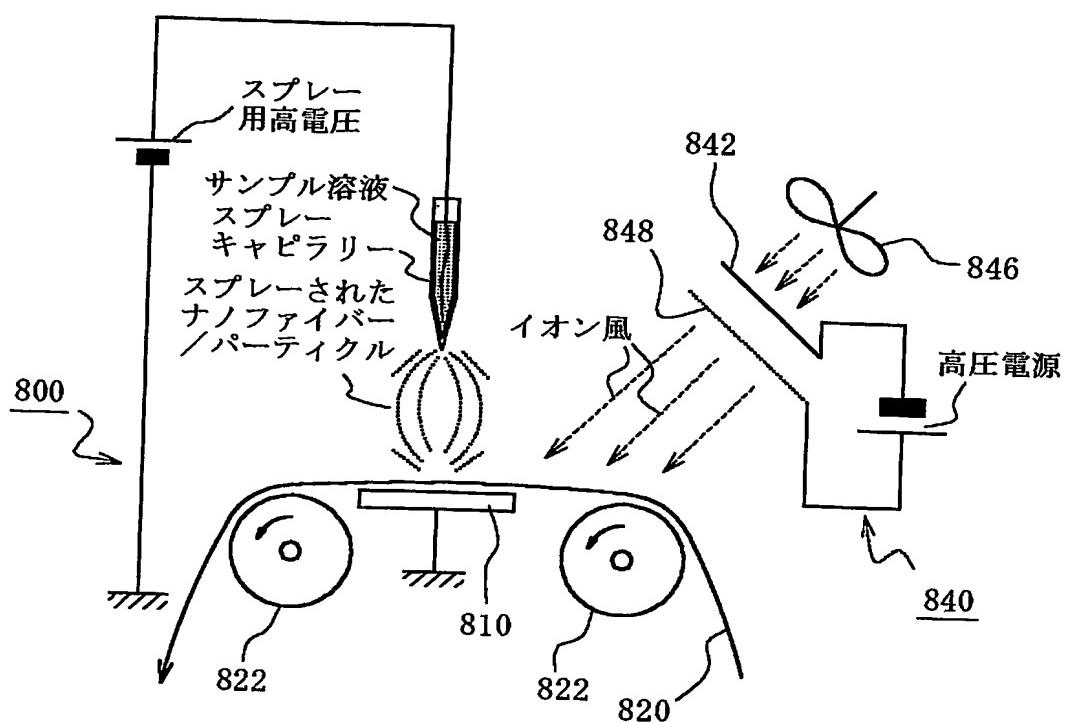
【図6】



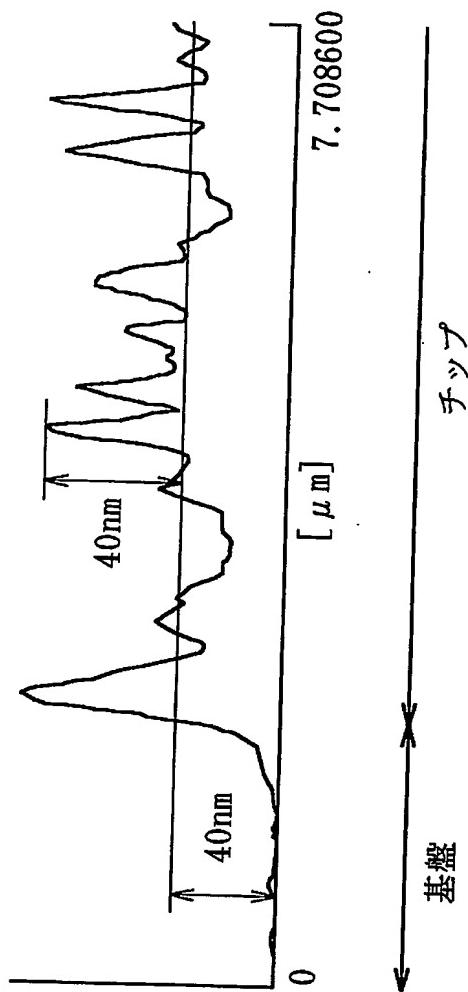
【図7】



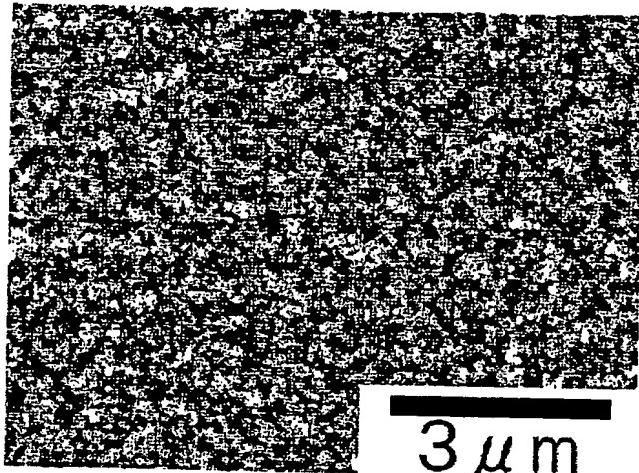
【図8】



【図9】

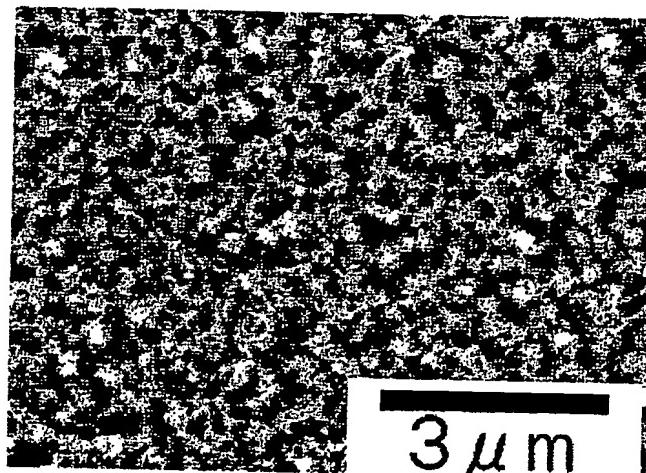


【図10】



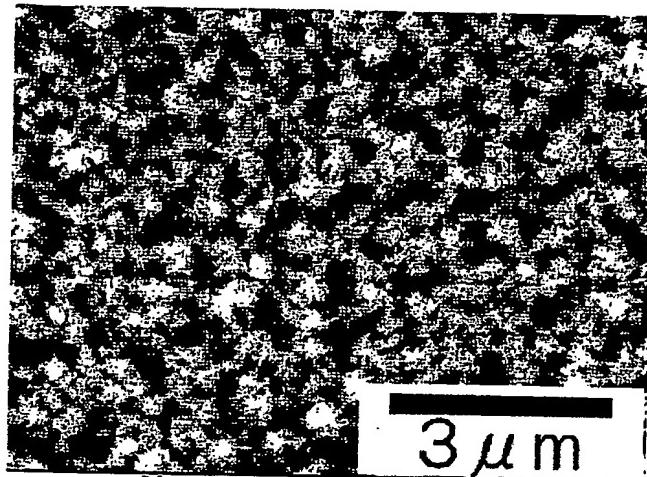
10分

【図11】



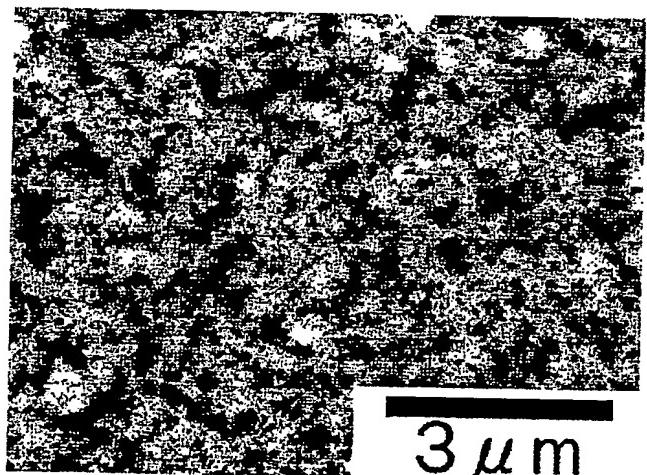
30分

【図12】



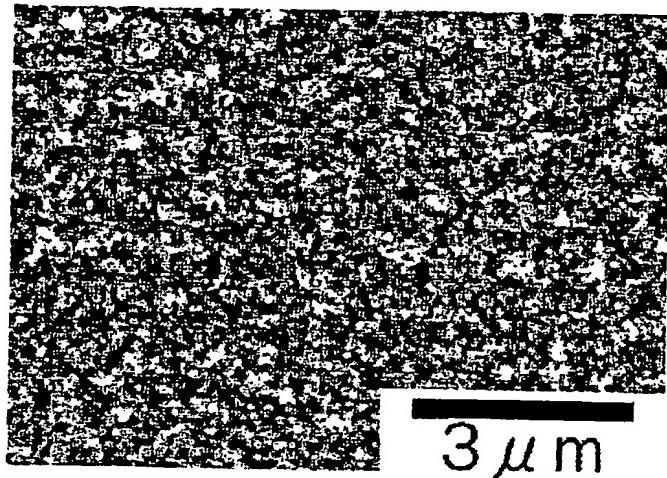
60分

【図13】



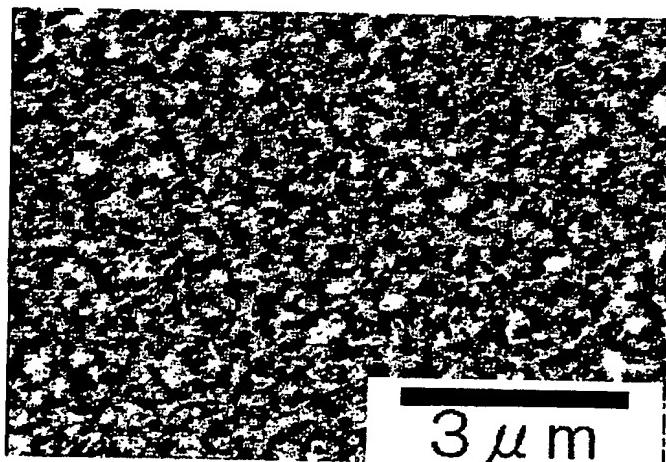
120分

【図14】



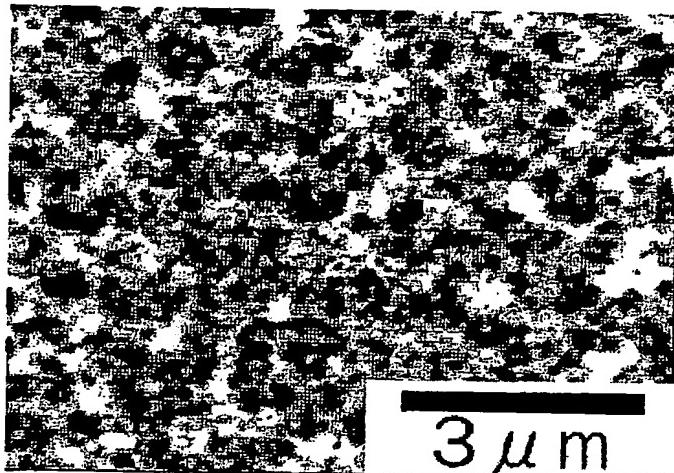
0.5g/L

【図15】



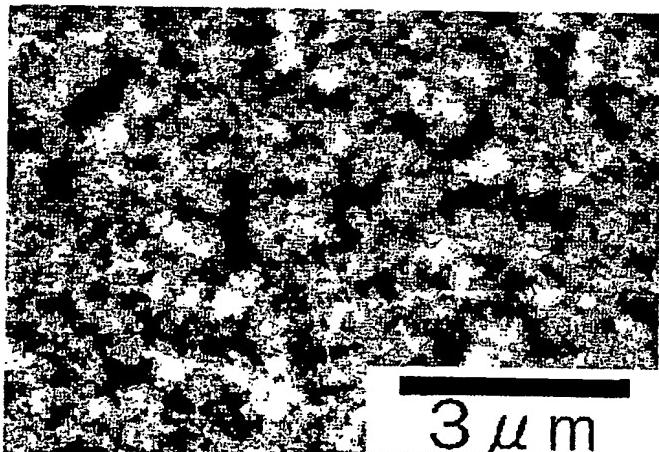
1.25g/L

【図16】



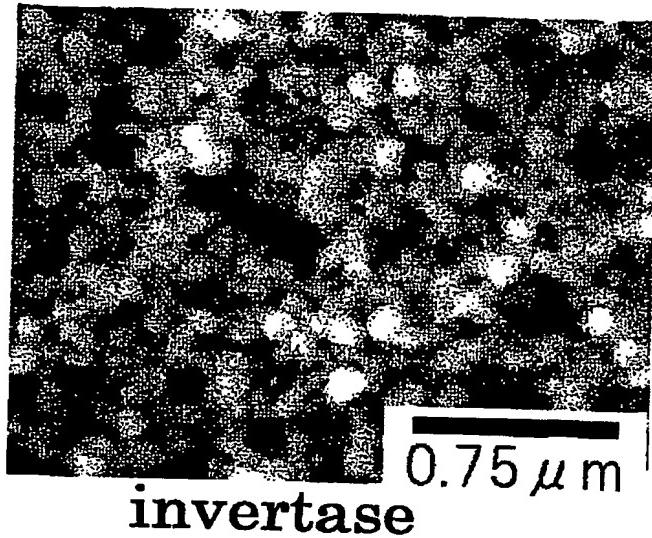
2.5g/L

【図17】

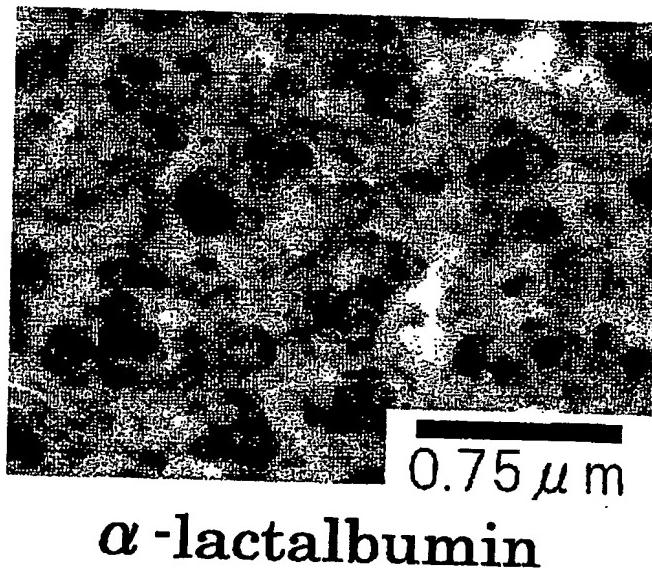


5.0g/L

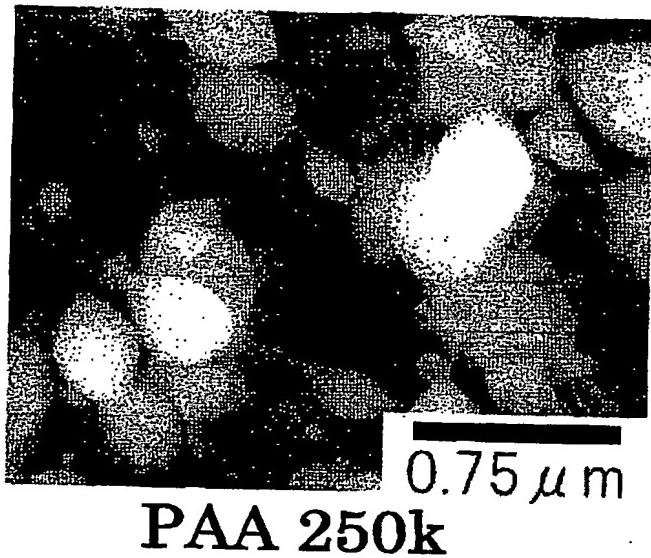
【図18】



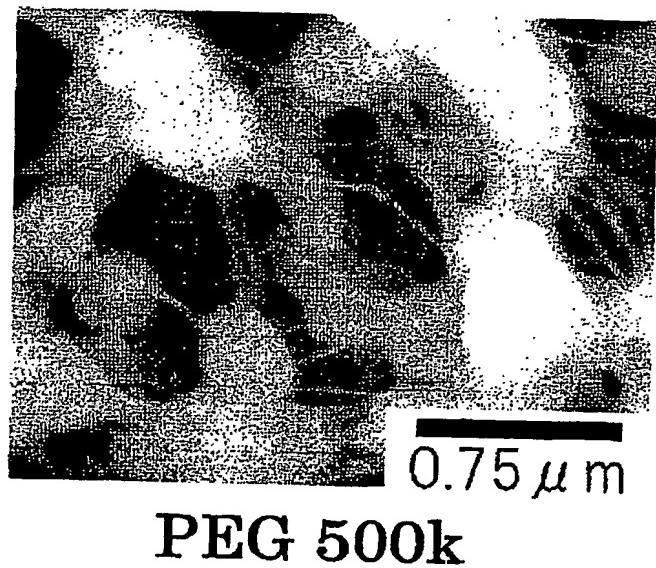
【図19】



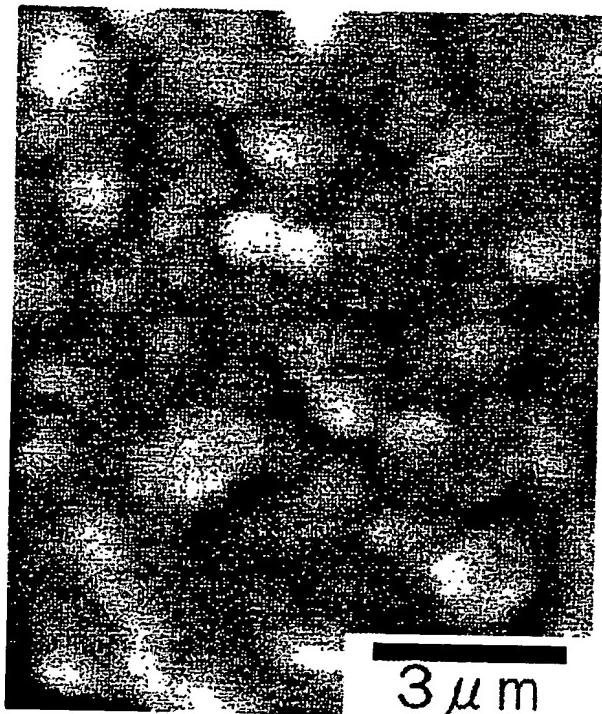
【図20】



【図21】

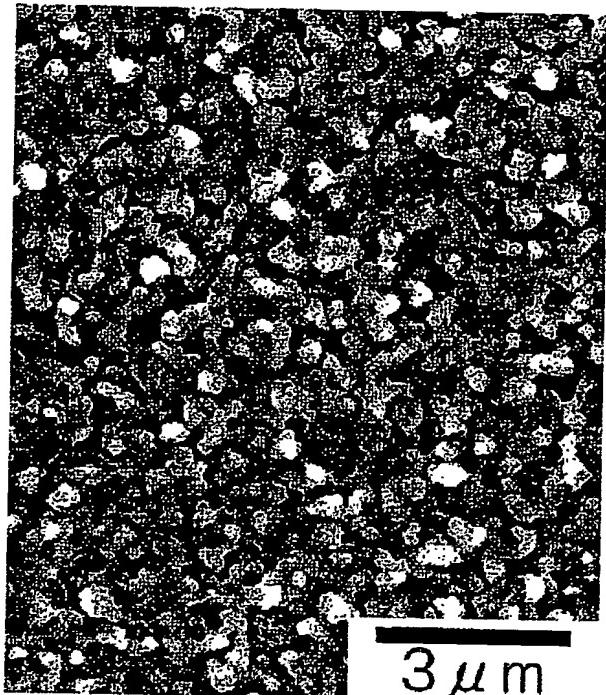


【図22】



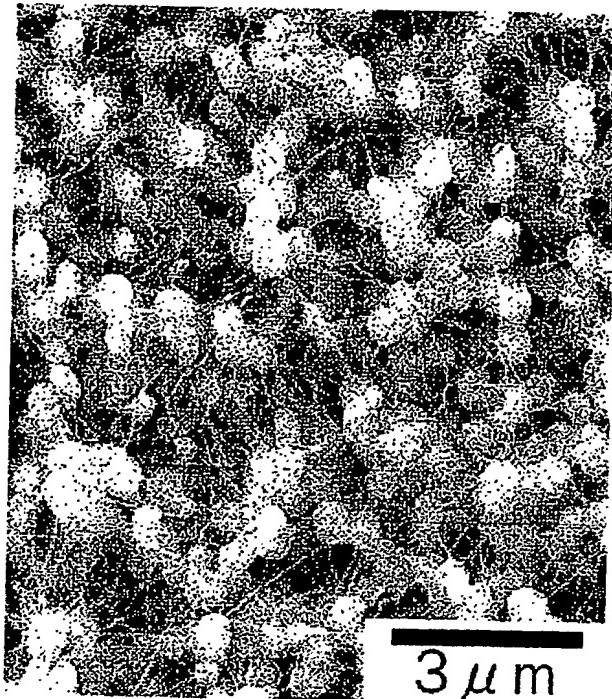
**PEG 4k**

【図23】



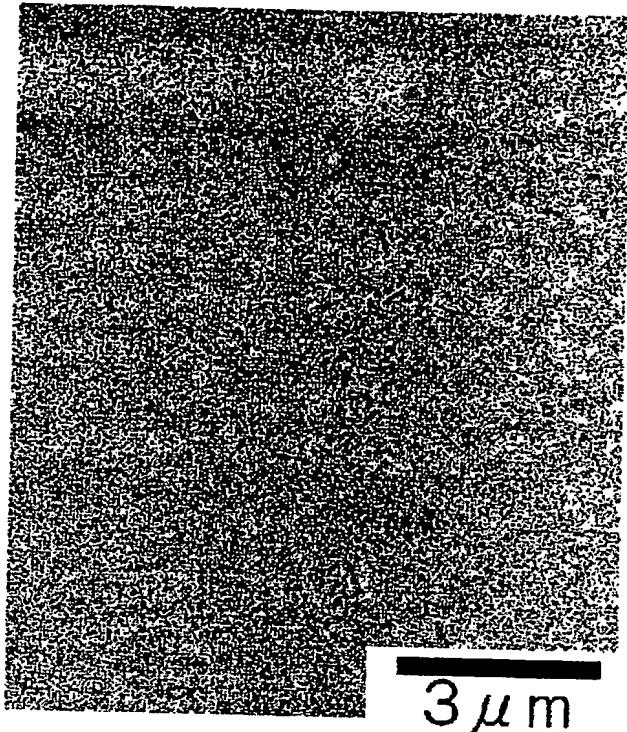
**PEG 20k**

【図24】



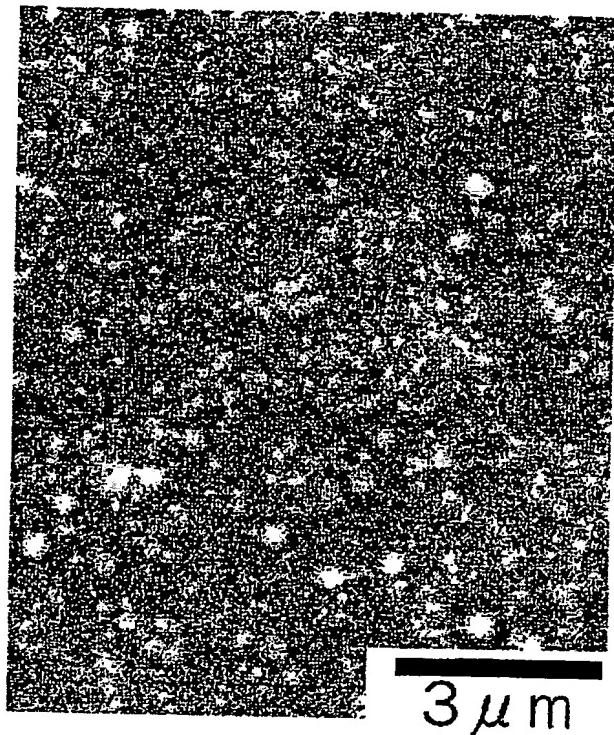
**PEG 500k**

【図25】



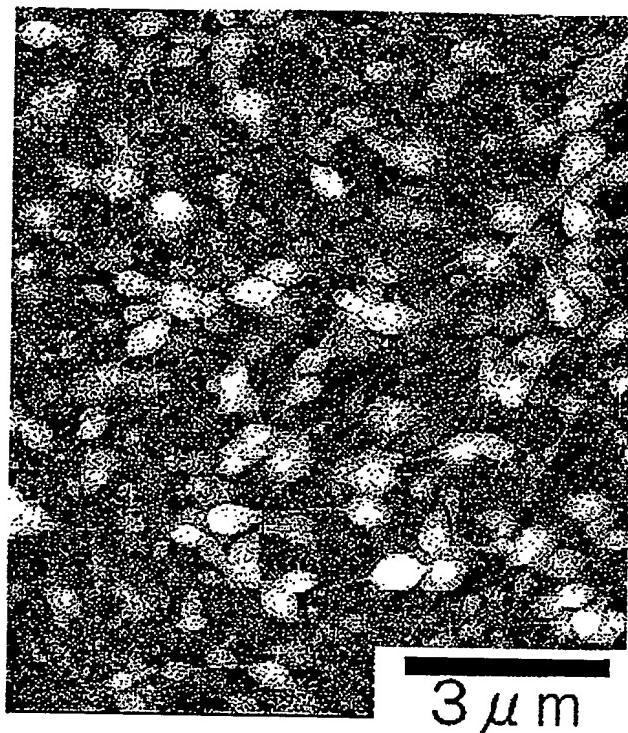
**PAA 4k**

【図26】



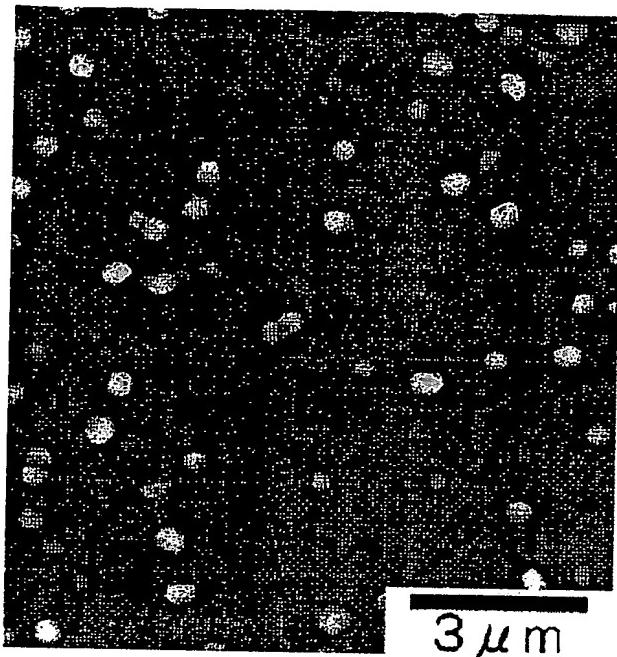
**PAA 25k**

【図27】



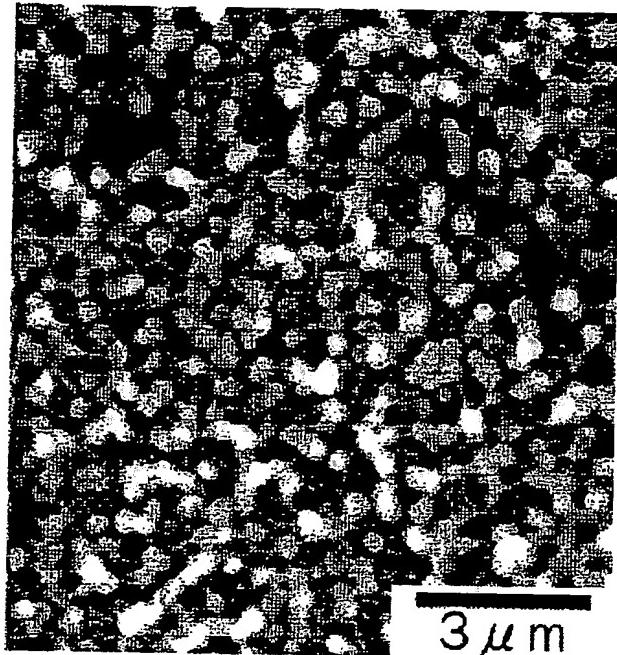
**PAA 250k**

【図28】



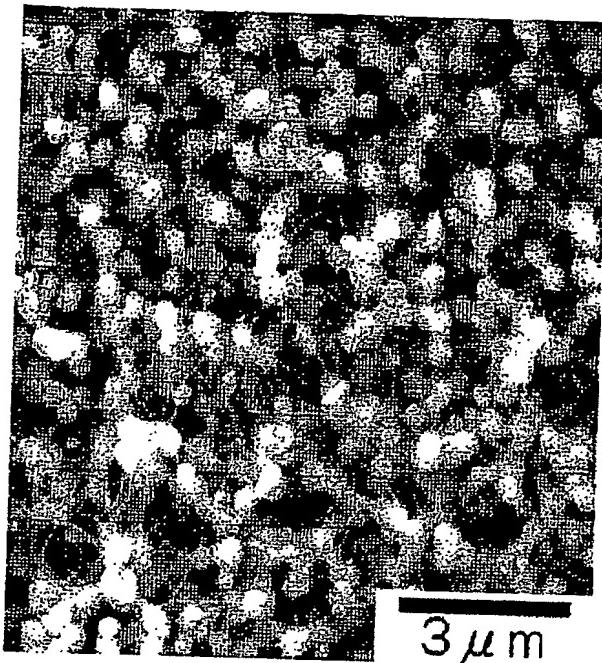
5分

【図29】



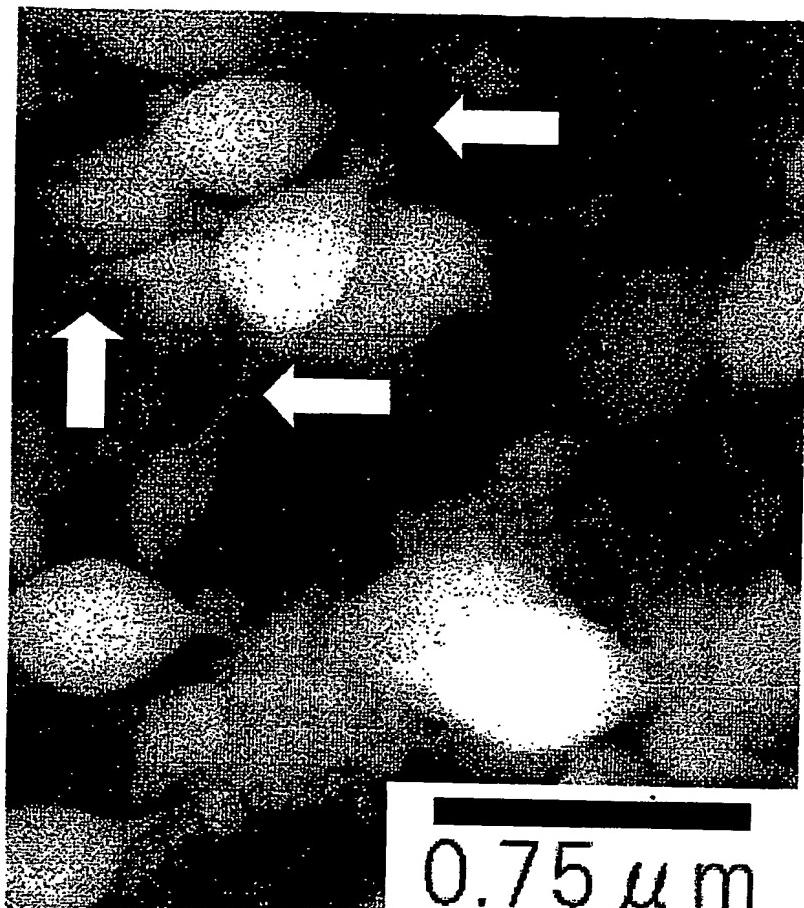
10分

【図30】



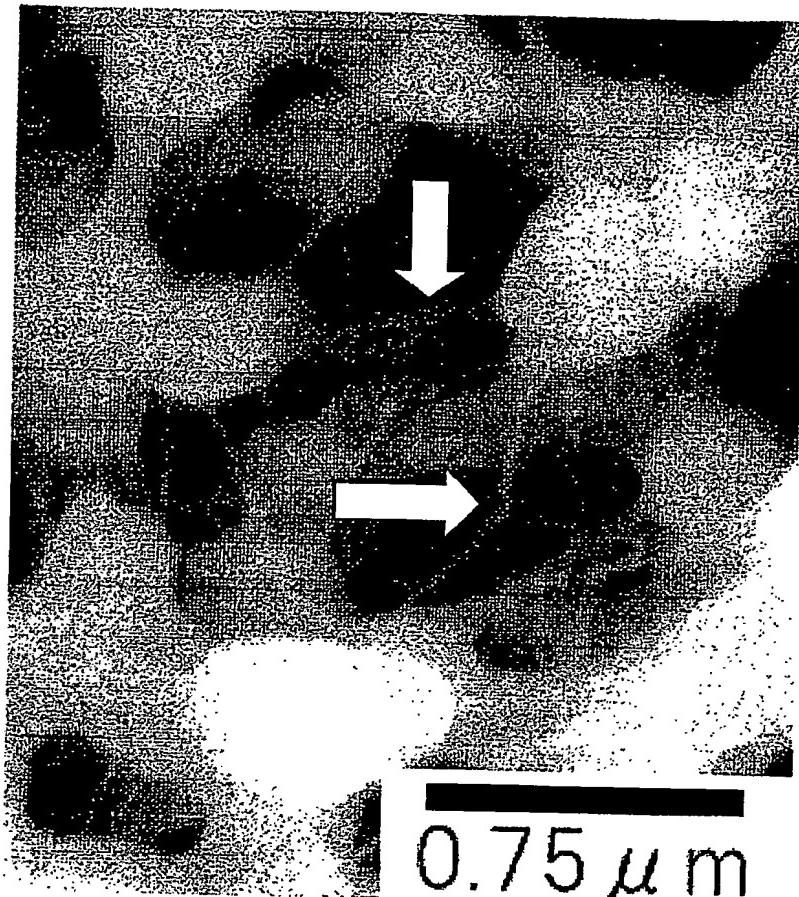
30分

【図31】



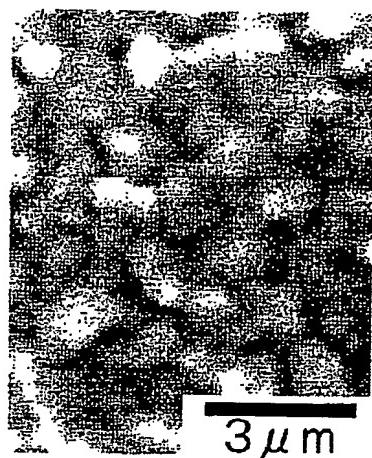
PAA 250k

【図32】



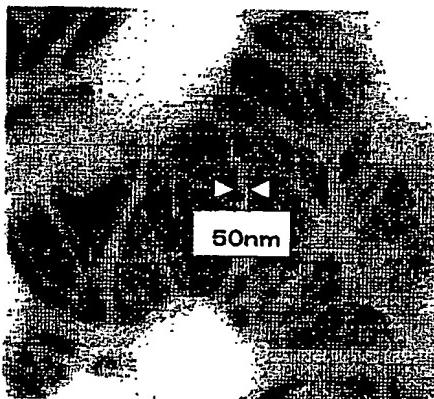
PEG 500k

【図33】



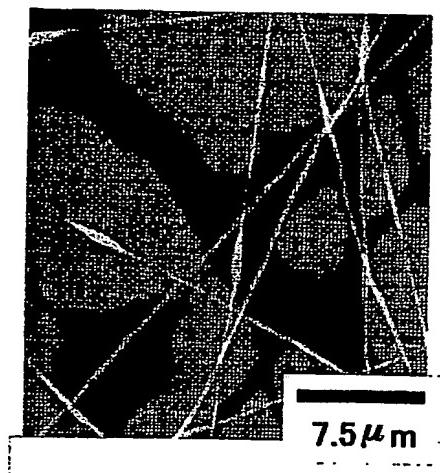
ナノコーティング  
(分子量3万)

【図34】



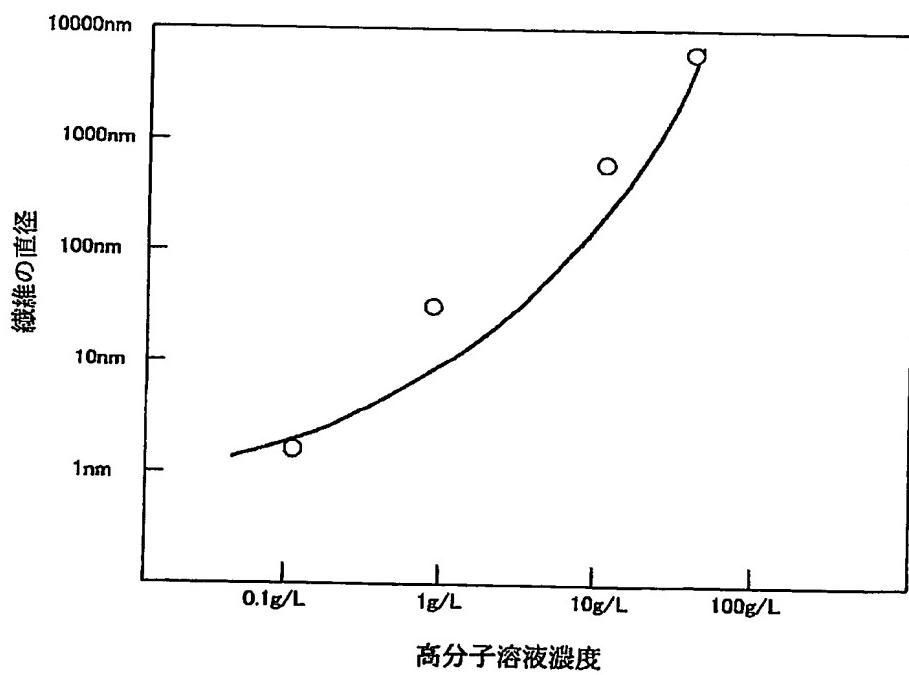
ナノファブリック  
(分子量50万・溶液  
濃度1g/L)

【図35】



ミクロファブリック  
(分子量50万・溶液  
濃度20g/L)

【図36】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 様々な目的物質を様々な形状で固定化する方法や、或いは、様々な形状の被塗物に様々な目的物質をナノメートルオーダーで固定化する方法を提供する。

【解決手段】 本発明による固定化方法は、少なくとも1つの目的物質を含む溶液をキャピラリーに供給し、前記溶液に電圧を印加して静電噴霧するエレクトロスプレイステップと、前記エレクトロスプレイステップで噴霧された溶液中の目的物質の機能性および／または活性を保持したままほぼ乾燥した状態、かつ、ナノメートルオーダーの厚さで任意の形状の被塗物に静電気力で固定化する固定化ステップとを含む。

【選択図】 図1

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）  
【提出日】 平成15年12月 1日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2003- 40642  
【承継人】  
    【識別番号】 503359821  
    【住所又は居所】 埼玉県和光市広沢2番1号  
    【氏名又は名称】 独立行政法人理化学研究所  
【承継人代理人】  
    【識別番号】 100075812  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 吉武 賢次  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 権利の承継を証明する書面 1  
    【援用の表示】 平成15年11月20日提出の特許第1575167号外98件  
        にかかる一般承継による特許権の移転登録申請書  
        登記簿謄本 1  
    【物件名】 平成15年11月20日提出の特許第1575167号外98件  
        にかかる一般承継による特許権の移転登録申請書  
    【援用の表示】  
    【物件名】 委任状 1

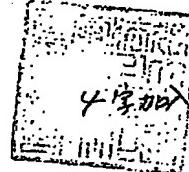
【物件名】

委任状

【添付書類】



## 委 任 状



私は、

識別番号 100075812 弁理士 吉 武 賢 次 氏  
を代理人と定めて下記事項を委任する。

- 954件
1. 別紙目録に記載の特許出願に関する出願人名義変更届をする件
  2. 上記各項の手続を処理するため復代理人を選任及び解任する件

以 上

平成 15 年 11 月 3 日

住所又は居所 埼玉県和光市広沢2番1号

氏名又は名称 独立行政法人 理化学研究所

代 表 者 理事長 野 依 良 治



## 目録(1)

- |     |  |      |              |
|-----|--|------|--------------|
| 1.  | 特願昭63-235737                             | 51.  | 特願平07-327372 |
| 2.  | 特願平05-044143                             | 52.  | 特願平08-000652 |
| 3.  | 特願平05-127257                             | 53.  | 特願平08-026368 |
| 4.  | 特願平05-127258                             | 54.  | 特願平08-030850 |
| 5.  | 特願平05-213675                             | 55.  | 特願平08-041279 |
| 6.  | 特願平05-306164                             | 56.  | 特願平08-045903 |
| 7.  | 特願平05-328611                             | 57.  | 特願平08-051604 |
| 8.  | 特願平05-336746                             | 58.  | 特願平08-065715 |
| 9.  | 特願平06-035100                             | 59.  | 特願平08-070071 |
| 10. | 特願平06-061792                             | 60.  | 特願平08-105667 |
| 11. | 特願平06-061793                             | 61.  | 特願平08-107784 |
| 12. | 特願平06-069150                             | 62.  | 特願平08-116473 |
| 13. | 特願平06-097098                             | 63.  | 特願平08-123475 |
| 14. | 特願平06-111624                             | 64.  | 特願平08-127005 |
| 15. | 特願平06-121100                             | 65.  | 特願平08-131746 |
| 16. | 特願平06-145908                             | 66.  | 特願平08-132846 |
| 17. | 特願平06-158670                             | 67.  | 特願平08-132854 |
| 18. | 特願平06-158671                             | 68.  | 特願平08-142676 |
| 19. | 特願平06-165751                             | 69.  | 特願平08-158078 |
| 20. | 特願平06-165752                             | 70.  | 特願平08-167401 |
| 21. | 特願平06-181857                             | 71.  | 特願平08-196331 |
| 22. | 特願平06-235742                             | 72.  | 特願平08-197050 |
| 23. | 特願平06-238603                             | 73.  | 特願平08-197051 |
| 24. | 特願平06-244764                             | 74.  | 特願平08-211948 |
| 25. | 特願平06-248486                             | 75.  | 特願平08-216506 |
| 26. | 特願平06-252942                             | 76.  | 特願平08-216508 |
| 27. | 特願平06-268723                             | 77.  | 特願平08-222352 |
| 28. | 特願平06-293933                             | 78.  | 特願平08-231066 |
| 29. | 特願平06-301372                             | 79.  | 特願平08-233442 |
| 30. | 特願平06-323795                             | 80.  | 特願平08-236685 |
| 31. | 特願平06-324490                             | 81.  | 特願平08-251410 |
| 32. | 特願平06-507966 (不 <sup>記</sup> 2002-12420) | 82.  | 特願平08-262051 |
| 33. | 特願平07-007185                             | 83.  | 特願平08-302896 |
| 34. | 特願平07-069255                             | 84.  | 特願平08-308335 |
| 35. | 特願平07-082880                             | 85.  | 特願平08-308336 |
| 36. | 特願平07-083142                             | 86.  | 特願平08-311467 |
| 37. | 特願平07-117933                             | 87.  | 特願平08-315093 |
| 38. | 特願平07-133487                             | 88.  | 特願平08-317822 |
| 39. | 特願平07-205141                             | 89.  | 特願平08-320241 |
| 40. | 特願平07-214659                             | 90.  | 特願平08-506395 |
| 41. | 特願平07-217276                             | 91.  | 特願平09-002295 |
| 42. | 特願平07-236185                             | 92.  | 特願平09-010602 |
| 43. | 特願平07-240684                             | 93.  | 特願平09-019968 |
| 44. | 特願平07-249244                             | 94.  | 特願平09-019969 |
| 45. | 特願平07-259922                             | 95.  | 特願平09-019971 |
| 46. | 特願平07-282716                             | 96.  | 特願平09-024890 |
| 47. | 特願平07-302793                             | 97.  | 特願平09-028982 |
| 48. | 特願平07-306004                             | 98.  | 特願平09-046824 |
| 49. | 特願平07-311711                             | 99.  | 特願平09-049254 |
| 50. | 特願平07-311715                             | 100. | 特願平09-053478 |

## 目録(2)

101. 特願平09-054595  
 102. 特願平09-056654  
 103. 特願平09-057342  
 104. 特願平09-058774  
 105. 特願平09-067611  
 106. 特願平09-074394  
 107. 特願平09-080480  
 108. 特願平09-082965  
 109. 特願平09-091523  
 110. 特願平09-091591  
 111. 特願平09-091694  
 112. 特願平09-096968  
 113. 特願平09-099061  
 114. 特願平09-099109  
 115. 特願平09-104093  
 116. 特願平09-119730  
 117. 特願平09-129068  
 118. 特願平09-134525  
 119. 特願平09-147964  
 120. 特願平09-155364  
 121. 特願平09-159963  
 122. 特願平09-163630  
 123. 特願平09-163631  
 124. 特願平09-171924  
 125. 特願平09-175896  
 126. 特願平09-180423  
 127. 特願平09-189436  
 128. 特願平09-198201  
 129. 特願平09-208866  
 130. 特願平09-221067  
 131. 特願平09-228345  
 132. 特願平09-230870  
 133. 特願平09-253740  
 134. 特願平09-256795  
 135. 特願平09-271782  
 136. 特願平09-291995  
 137. 特願平09-297084  
 138. 特願平09-307627  
 139. 特願平09-308597  
 140. 特願平09-309848  
 141. 特願平09-327140  
 142. 特願平09-327609  
 143. 特願平09-328742  
 144. 特願平09-360327  
 145. 特願平10-002030  
 146. 特願平10-010471  
 147. 特願平10-014152  
 148. 特願平10-015690  
 149. 特願平10-024892  
 150. 特願平10-043335  
 151. 特願平10-045434  
 152. 特願平10-049499  
 153. 特願平10-049867  
 154. 特願平10-051489  
 155. 特願平10-051490  
 156. 特願平10-051491  
 157. 特願平10-051492  
 158. 特願平10-051493  
 159. 特願平10-060740  
 160. 特願平10-060741  
 161. 特願平10-061895  
 162. 特願平10-076139  
 163. 特願平10-085207  
 164. 特願平10-085208  
 165. 特願平10-103083  
 166. 特願平10-103115  
 167. 特願平10-103671  
 168. 特願平10-104093  
 169. 特願平10-113493  
 170. 特願平10-116378  
 171. 特願平10-121456  
 172. 特願平10-127520  
 173. 特願平10-136198  
 174. 特願平10-149603  
 175. 特願平10-150494  
 176. 特願平10-151245  
 177. 特願平10-155838  
 178. 特願平10-155841  
 179. 特願平10-156104  
 180. 特願平10-156108  
 181. 特願平10-198313  
 182. 特願平10-200280  
 183. 特願平10-217132  
 184. 特願平10-217180  
 185. 特願平10-222837  
 186. 特願平10-227939  
 187. 特願平10-229591  
 188. 特願平10-232520  
 189. 特願平10-232590  
 190. 特願平10-236009  
 191. 特願平10-237485  
 192. 特願平10-238144  
 193. 特願平10-245293  
 194. 特願平10-250598  
 195. 特願平10-250611  
 196. 特願平10-252128  
 197. 特願平10-260347  
 198. 特願平10-260416  
 199. 特願平10-268791  
 200. 特願平10-269859

## 目録(3)

201. 特願平10-272529  
 202. 特願平10-280351  
 203. 特願平10-308533  
 204. 特願平10-309765  
 205. 特願平10-311673  
 206. 特願平10-311674  
 207. 特願平10-311675  
 208. 特願平10-314856  
 209. 特願平10-315751  
 210. 特願平10-338896  
 211. 特願平10-338897  
 212. 特願平10-338898  
 213. 特願平10-338899  
 214. 特願平10-352428  
 215. 特願平10-354665  
 216. 特願平10-363297  
 217. 特願平10-363329  
 218. 特願平10-506788  
 219. 特願平10-532832  
 220. 特願平10-535583  
 221. 特願平11-008183  
 222. 特願平11-013380  
 223. 特願平11-015176  
 224. 特願平11-031724  
 225. 特願平11-035776  
 226. 特願平11-046372  
 227. 特願平11-055835  
 228. 特願平11-055867  
 229. 特願平11-055930  
 230. 特願平11-056957  
 231. 特願平11-057381  
 232. 特願平11-057749  
 233. 特願平11-058103  
 234. 特願平11-061079  
 235. 特願平11-061080  
 236. 特願平11-064193  
 237. 特願平11-064372  
 238. 特願平11-064506  
 239. 特願平11-065136  
 240. 特願平11-074385  
 241. 特願平11-081225  
 242. 特願平11-090383  
 243. 特願平11-091875  
 244. 特願平11-103231  
 245. 特願平11-104509  
 246. 特願平11-106920  
 247. 特願平11-124187  
 248. 特願平11-130771  
 249. 特願平11-130814  
 250. 特願平11-130815  
 251. 特願平11-135137  
 252. 特願平11-135482  
 253. 特願平11-143429  
 254. 特願平11-144005  
 255. 特願平11-147097  
 256. 特願平11-151099  
 257. 特願平11-166247  
 258. 特願平11-173839  
 259. 特願平11-179278  
 260. 特願平11-186052  
 261. 特願平11-193235  
 262. 特願平11-224269  
 263. 特願平11-225060  
 264. 特願平11-225832  
 265. 特願平11-225839  
 266. 特願平11-226176  
 267. 特願平11-234800  
 268. 特願平11-240325  
 269. 特願平11-240910  
 270. 特願平11-241737  
 271. 特願平11-242438  
 272. 特願平11-242490  
 273. 特願平11-253851  
 274. 特願平11-260947  
 275. 特願平11-277759  
 276. 特願平11-278976  
 277. 特願平11-279324  
 278. 特願平11-281632  
 279. 特願平11-303976  
 280. 特願平11-309616  
 281. 特願平11-315036  
 282. 特願平11-321282  
 283. 特願平11-336079  
 284. 特願平11-346467  
 285. 特願平11-354563  
 286. 特願平11-360274  
 287. 特願平11-365899  
 288. 特願平11-373483  
 289. 特願平11-510791  
 290. 特願平11-515324  
 291. 特願2000-001783  
 292. 特願2000-005221  
 293. 特願2000-009363  
 294. 特願2000-010516  
 295. 特願2000-011147  
 296. 特願2000-011623  
 297. 特願2000-016518  
 298. 特願2000-016622  
 299. 特願2000-017112  
 300. 特願2000-018612

## 目録(4)

301. 特願2000-019195  
 302. 特願2000-019528  
 303. 特願2000-020067  
 304. 特願2000-030321  
 305. 特願2000-034109  
 306. 特願2000-039082  
 307. 特願2000-040355  
 308. 特願2000-041927  
 309. 特願2000-041929  
 310. 特願2000-045318  
 311. 特願2000-045855  
 312. 特願2000-051488  
 313. 特願2000-051650  
 314. 特願2000-052040  
 315. 特願2000-053707  
 316. 特願2000-054949  
 317. 特願2000-056093  
 318. 特願2000-056879  
 319. 特願2000-057564  
 320. 特願2000-057565  
 321. 特願2000-057566  
 322. 特願2000-058133  
 323. 特願2000-058282  
 324. 特願2000-062316  
 325. 特願2000-064142  
 326. 特願2000-064209  
 327. 特願2000-071119  
 328. 特願2000-076122  
 329. 特願2000-085874  
 330. 特願2000-089078  
 331. 特願2000-092693  
 332. 特願2000-100395  
 333. 特願2000-105139  
 334. 特願2000-105917  
 335. 特願2000-107160  
 336. 特願2000-108409  
 337. 特願2000-109638  
 338. 特願2000-109954  
 339. 特願2000-118361  
 340. 特願2000-120874  
 341. 特願2000-123634  
 342. 特願2000-128431  
 343. 特願2000-131049  
 344. 特願2000-131050  
 345. 特願2000-131745  
 346. 特願2000-134427  
 347. 特願2000-136551  
 348. 特願2000-136572  
 349. 特願2000-138977  
 350. 特願2000-141566  
 351. 特願2000-141763  
 352. 特願2000-148843  
 353. 特願2000-152455  
 354. 特願2000-152469  
 355. 特願2000-154484  
 356. 特願2000-161895  
 357. 特願2000-163122  
 358. 特願2000-164584  
 359. 特願2000-179723  
 360. 特願2000-181281  
 361. 特願2000-184259  
 362. 特願2000-184295  
 363. 特願2000-191007  
 364. 特願2000-191265  
 365. 特願2000-192332  
 366. 特願2000-193817  
 367. 特願2000-195384  
 368. 特願2000-196991  
 369. 特願2000-197022  
 370. 特願2000-202801  
 371. 特願2000-216457  
 372. 特願2000-223714  
 373. 特願2000-224970  
 374. 特願2000-225486  
 375. 特願2000-225864  
 376. 特願2000-225978  
 377. 特願2000-226361  
 378. 特願2000-229191  
 379. 特願2000-230551  
 380. 特願2000-237165  
 381. 特願2000-237166  
 382. 特願2000-237533  
 383. 特願2000-246309  
 384. 特願2000-248331  
 385. 特願2000-249232  
 386. 特願2000-258149  
 387. 特願2000-257080  
 388. 特願2000-257083  
 389. 特願2000-260030  
 390. 特願2000-261233  
 391. 特願2000-264743  
 392. 特願2000-265344  
 393. 特願2000-278502  
 394. 特願2000-279557  
 395. 特願2000-292422  
 396. 特願2000-292832  
 397. 特願2000-299812  
 398. 特願2000-307464  
 399. 特願2000-308248  
 400. 特願2000-309581

## 目録(5)

- |                    |                    |
|--------------------|--------------------|
| 401. 特願2000-319775 | 451. 特願2001-071435 |
| 402. 特願2000-322056 | 452. 特願2001-072650 |
| 403. 特願2000-333311 | 453. 特願2001-072668 |
| 404. 特願2000-334686 | 454. 特願2001-072963 |
| 405. 特願2000-334969 | 455. 特願2001-073028 |
| 406. 特願2000-343912 | 456. 特願2001-074964 |
| 407. 特願2000-347398 | 457. 特願2001-074965 |
| 408. 特願2000-347865 | 458. 特願2001-077257 |
| 409. 特願2000-358121 | 459. 特願2001-078671 |
| 410. 特願2000-368566 | 460. 特願2001-084173 |
| 411. 特願2000-374626 | 461. 特願2001-089541 |
| 412. 特願2000-375090 | 462. 特願2001-091911 |
| 413. 特願2000-378421 | 463. 特願2001-092337 |
| 414. 特願2000-378942 | 464. 特願2001-116171 |
| 415. 特願2000-378950 | 465. 特願2001-124294 |
| 416. 特願2000-384771 | 466. 特願2001-124452 |
| 417. 特願2000-387016 | 467. 特願2001-127575 |
| 418. 特願2000-394815 | 468. 特願2001-127576 |
| 419. 特願2000-396445 | 469. 特願2001-135357 |
| 420. 特願2000-399940 | 470. 特願2001-137087 |
| 421. 特願2000-400336 | 471. 特願2001-138103 |
| 422. 特願2000-401110 | 472. 特願2001-142583 |
| 423. 特願2000-401245 | 473. 特願2001-147081 |
| 424. 特願2000-401258 | 474. 特願2001-152364 |
| 425. 特願2000-503838 | 475. 特願2001-152379 |
| 426. 特願2000-571733 | 476. 特願2001-153447 |
| 427. 特願2000-571943 | 477. 特願2001-155572 |
| 428. 特願2000-602588 | 478. 特願2001-163740 |
| 429. 特願2000-602900 | 479. 特願2001-164819 |
| 430. 特願2000-618709 | 480. 特願2001-164997 |
| 431. 特願2001-003476 | 481. 特願2001-165133 |
| 432. 特願2001-005615 | 482. 特願2001-167910 |
| 433. 特願2001-007979 | 483. 特願2001-168784 |
| 434. 特願2001-016626 | 484. 特願2001-171705 |
| 435. 特願2001-025030 | 485. 特願2001-173331 |
| 436. 特願2001-037141 | 486. 特願2001-174421 |
| 437. 特願2001-037147 | 487. 特願2001-174553 |
| 438. 特願2001-042501 | 488. 特願2001-175898 |
| 439. 特願2001-044933 | 489. 特願2001-178169 |
| 440. 特願2001-047762 | 490. 特願2001-179858 |
| 441. 特願2001-050645 | 491. 特願2001-180552 |
| 442. 特願2001-053550 | 492. 特願2001-180554 |
| 443. 特願2001-054717 | 493. 特願2001-187735 |
| 444. 特願2001-059115 | 494. 特願2001-197185 |
| 445. 特願2001-059892 | 495. 特願2001-197897 |
| 446. 特願2001-060848 | 496. 特願2001-200854 |
| 447. 特願2001-062703 | 497. 特願2001-201356 |
| 448. 特願2001-065799 | 498. 特願2001-202971 |
| 449. 特願2001-065917 | 499. 特願2001-203089 |
| 450. 特願2001-068285 | 500. 特願2001-206505 |

## 目録(6)

- |                    |                    |
|--------------------|--------------------|
| 501. 特願2001-206522 | 551. 特願2001-325367 |
| 502. 特願2001-206523 | 552. 特願2001-326872 |
| 503. 特願2001-209305 | 553. 特願2001-327853 |
| 504. 特願2001-212947 | 554. 特願2001-329023 |
| 505. 特願2001-216505 | 555. 特願2001-332168 |
| 506. 特願2001-220219 | 556. 特願2001-337467 |
| 507. 特願2001-226176 | 557. 特願2001-339396 |
| 508. 特願2001-228287 | 558. 特願2001-339593 |
| 509. 特願2001-228374 | 559. 特願2001-346035 |
| 510. 特願2001-235412 | 560. 特願2001-347318 |
| 511. 特願2001-235747 | 561. 特願2001-347637 |
| 512. 特願2001-238951 | 562. 特願2001-349614 |
| 513. 特願2001-241023 | 563. 特願2001-351730 |
| 514. 特願2001-243930 | 564. 特願2001-352189 |
| 515. 特願2001-246642 | 565. 特願2001-353038 |
| 516. 特願2001-249976 | 566. 特願2001-358446 |
| 517. 特願2001-254377 | 567. 特願2001-358581 |
| 518. 特願2001-254378 | 568. 特願2001-359710 |
| 519. 特願2001-255589 | 569. 特願2001-374928 |
| 520. 特願2001-256576 | 570. 特願2001-376591 |
| 521. 特願2001-257188 | 571. 特願2001-378757 |
| 522. 特願2001-261158 | 572. 特願2001-380473 |
| 523. 特願2001-266004 | 573. 特願2001-382537 |
| 524. 特願2001-266069 | 574. 特願2001-382539 |
| 525. 特願2001-266454 | 575. 特願2001-382599 |
| 526. 特願2001-267194 | 576. 特願2001-385258 |
| 527. 特願2001-267379 | 577. 特願2001-385512 |
| 528. 特願2001-267863 | 578. 特願2001-385513 |
| 529. 特願2001-272977 | 579. 特願2001-385538 |
| 530. 特願2001-273964 | 580. 特願2001-388116 |
| 531. 特願2001-276053 | 581. 特願2001-390122 |
| 532. 特願2001-279406 | 582. 特願2001-392087 |
| 533. 特願2001-280319 | 583. 特願2001-392088 |
| 534. 特願2001-285145 | 584. 特願2001-395196 |
| 535. 特願2001-291059 | 585. 特願2001-396120 |
| 536. 特願2001-292223 | 586. 特願2001-397762 |
| 537. 特願2001-292224 | 587. 特願2001-397998 |
| 538. 特願2001-293000 | 588. 特願2001-401139 |
| 539. 特願2001-293054 | 589. 特願2001-515803 |
| 540. 特願2001-293936 | 590. 特願2001-523852 |
| 541. 特願2001-294013 | 591. 特願2001-557672 |
| 542. 特願2001-298140 | 592. 特願2002-000993 |
| 543. 特願2001-298402 | 593. 特願2002-005746 |
| 544. 特願2001-307340 | 594. 特願2002-010344 |
| 545. 特願2001-309501 | 595. 特願2002-011558 |
| 546. 特願2001-309508 | 596. 特願2002-019752 |
| 547. 特願2001-309984 | 597. 特願2002-020329 |
| 548. 特願2001-310554 | 598. 特願2002-022499 |
| 549. 特願2001-313430 | 599. 特願2002-028046 |
| 550. 特願2001-319360 | 600. 特願2002-028109 |

## 目録(7)

601. 特願2002-040151  
 602. 特願2002-042829  
 603. 特願2002-044340  
 604. 特願2002-044640  
 605. 特願2002-046188  
 606. 特願2002-047799  
 607. 特願2002-053190  
 608. 特願2002-053575  
 609. 特願2002-055272  
 610. 特願2002-057253  
 611. 特願2002-057565  
 612. 特願2002-057935  
 613. 特願2002-057963  
 614. 特願2002-066249  
 615. 特願2002-070624  
 616. 特願2002-070987  
 617. 特願2002-071924  
 618. 特願2002-074902  
 619. 特願2002-078164  
 620. 特願2002-081467  
 621. 特願2002-081502  
 622. 特願2002-083081  
 623. 特願2002-084139  
 624. 特願2002-085017  
 625. 特願2002-087342  
 626. 特願2002-094681  
 627. 特願2002-095132  
 628. 特願2002-095389  
 629. 特願2002-100431  
 630. 特願2002-106561  
 631. 特願2002-119320  
 632. 特願2002-120371  
 633. 特願2002-123347  
 634. 特願2002-128854  
 635. 特願2002-133717  
 636. 特願2002-133749  
 637. 特願2002-134313  
 638. 特願2002-141187  
 639. 特願2002-141438  
 640. 特願2002-142260  
 641. 特願2002-149471  
 642. 特願2002-149931  
 643. 特願2002-150541  
 644. 特願2002-154688  
 645. 特願2002-154695  
 646. 特願2002-154823  
 647. 特願2002-158237  
 648. 特願2002-158352  
 649. 特願2002-160277  
 650. 特願2002-162148  
 651. 特願2002-162157  
 652. 特願2002-162211  
 653. 特願2002-162365  
 654. 特願2002-167759  
 655. 特願2002-170068  
 656. 特願2002-170902  
 657. 特願2002-176435  
 658. 特願2002-176583  
 659. 特願2002-183722  
 660. 特願2002-185966  
 661. 特願2002-187362  
 662. 特願2002-187957  
 663. 特願2002-188281  
 664. 特願2002-189265  
 665. 特願2002-194627  
 666. 特願2002-197812  
 667. 特願2002-201443  
 668. 特願2002-201575  
 669. 特願2002-202118  
 670. 特願2002-205814  
 671. 特願2002-205825  
 672. 特願2002-217714  
 673. 特願2002-221188  
 674. 特願2002-225469  
 675. 特願2002-225724  
 676. 特願2002-226859  
 677. 特願2002-227286  
 678. 特願2002-229686  
 679. 特願2002-230562  
 680. 特願2002-235294  
 681. 特願2002-235737  
 682. 特願2002-236838  
 683. 特願2002-237058  
 684. 特願2002-237092  
 685. 特願2002-248946  
 686. 特願2002-253322  
 687. 特願2002-253689  
 688. 特願2002-253697  
 689. 特願2002-254096  
 690. 特願2002-257924  
 691. 特願2002-260788  
 692. 特願2002-261499  
 693. 特願2002-264969  
 694. 特願2002-267114  
 695. 特願2002-268987  
 696. 特願2002-270917  
 697. 特願2002-271375  
 698. 特願2002-271473  
 699. 特願2002-273996  
 700. 特願2002-274469

## 目録(8)

- |                    |                    |
|--------------------|--------------------|
| 701. 特願2002-276051 | 751. 特願2003-012738 |
| 702. 特願2002-282746 | 752. 特願2003-012774 |
| 703. 特願2002-286487 | 753. 特願2003-015968 |
| 704. 特願2002-289209 | 754. 特願2003-016044 |
| 705. 特願2002-295332 | 755. 特願2003-016940 |
| 706. 特願2002-296911 | 756. 特願2003-017397 |
| 707. 特願2002-299429 | 757. 特願2003-021499 |
| 708. 特願2002-301875 | 758. 特願2003-024347 |
| 709. 特願2002-303838 | 759. 特願2003-024620 |
| 710. 特願2002-312131 | 760. 特願2003-025277 |
| 711. 特願2002-320102 | 761. 特願2003-027647 |
| 712. 特願2002-320704 | 762. 特願2003-027648 |
| 713. 特願2002-325909 | 763. 特願2003-031882 |
| 714. 特願2002-325920 | 764. 特願2003-032932 |
| 715. 特願2002-332232 | 765. 特願2003-038206 |
| 716. 特願2002-339344 | 766. 特願2003-040642 |
| 717. 特願2002-339392 | 767. 特願2003-043961 |
| 718. 特願2002-339541 | 768. 特願2003-050153 |
| 719. 特願2002-339551 | 769. 特願2003-050446 |
| 720. 特願2002-341195 | 770. 特願2003-052520 |
| 721. 特願2002-343807 | 771. 特願2003-052602 |
| 722. 特願2002-344279 | 772. 特願2003-052613 |
| 723. 特願2002-345597 | 773. 特願2003-052877 |
| 724. 特願2002-347401 | 774. 特願2003-053023 |
| 725. 特願2002-348760 | 775. 特願2003-054182 |
| 726. 特願2002-349042 | 776. 特願2003-054798 |
| 727. 特願2002-354594 | 777. 特願2003-054799 |
| 728. 特願2002-357768 | 778. 特願2003-054846 |
| 729. 特願2002-357900 | 779. 特願2003-054847 |
| 730. 特願2002-358019 | 780. 特願2003-054848 |
| 731. 特願2002-358967 | 781. 特願2003-054849 |
| 732. 特願2002-360972 | 782. 特願2003-055452 |
| 733. 特願2002-360975 | 783. 特願2003-056628 |
| 734. 特願2002-368112 | 784. 特願2003-061426 |
| 735. 特願2002-376555 | 785. 特願2003-063532 |
| 736. 特願2002-376774 | 786. 特願2003-065013 |
| 737. 特願2002-376831 | 787. 特願2003-071028 |
| 738. 特願2002-379214 | 788. 特願2003-072979 |
| 739. 特願2002-380624 | 789. 特願2003-074168 |
| 740. 特願2002-381888 | 790. 特願2003-076107 |
| 741. 特願2002-382170 | 791. 特願2003-078999 |
| 742. 特願2002-383870 | 792. 特願2003-079598 |
| 743. 特願2002-521644 | 793. 特願2003-079613 |
| 744. 特願2002-532458 | 794. 特願2003-082466 |
| 745. 特願2002-546564 | 795. 特願2003-083318 |
| 746. 特願2002-548185 | 796. 特願2003-083433 |
| 747. 特願2002-570743 | 797. 特願2003-083480 |
| 748. 特願2003-003450 | 798. 特願2003-085193 |
| 749. 特願2003-012550 | 799. 特願2003-089026 |
| 750. 特願2003-012694 | 800. 特願2003-090331 |

## 目録(9)

801. 特願2003-091446  
 802. 特願2003-092654  
 803. 特願2003-093642  
 804. 特願2003-094272  
 805. 特願2003-094719  
 806. 特願2003-095770  
 807. 特願2003-095884  
 808. 特願2003-095885  
 809. 特願2003-095886  
 810. 特願2003-095904  
 811. 特願2003-097283  
 812. 特願2003-097327  
 813. 特願2003-101917  
 814. 特願2003-104928  
 815. 特願2003-105362  
 816. 特願2003-107267  
 817. 特願2003-107268  
 818. 特願2003-107647  
 819. 特願2003-107885  
 820. 特願2003-109575  
 821. 特願2003-115750  
 822. 特願2003-115793  
 823. 特願2003-115847  
 824. 特願2003-115888  
 825. 特願2003-116232  
 826. 特願2003-116895  
 827. 特願2003-118161  
 828. 特願2003-118186  
 829. 特願2003-119749  
 830. 特願2003-119930  
 831. 特願2003-120934  
 832. 特願2003-121233  
 833. 特願2003-121261  
 834. 特願2003-121273  
 835. 特願2003-121780  
 836. 特願2003-122245  
 837. 特願2003-123984  
 838. 特願2003-124654  
 839. 特願2003-124655  
 840. 特願2003-124826  
 841. 特願2003-124829  
 842. 特願2003-124833  
 843. 特願2003-124835  
 844. 特願2003-125388  
 845. 特願2003-125403  
 846. 特願2003-125405  
 847. 特願2003-127090  
 848. 特願2003-127093  
 849. 特願2003-127109  
 850. 特願2003-127130  
 851. 特願2003-127135  
 852. 特願2003-127150  
 853. 特願2003-128818  
 854. 特願2003-128897  
 855. 特願2003-129347  
 856. 特願2003-131313  
 857. 特願2003-132280  
 858. 特願2003-132605  
 859. 特願2003-132606  
 860. 特願2003-135591  
 861. 特願2003-136445  
 862. 特願2003-139397  
 863. 特願2003-140684  
 864. 特願2003-142303  
 865. 特願2003-143932  
 866. 特願2003-145221  
 867. 特願2003-145390  
 868. 特願2003-147820  
 869. 特願2003-150690  
 870. 特願2003-153014  
 871. 特願2003-153015  
 872. 特願2003-153016  
 873. 特願2003-153985  
 874. 特願2003-154009  
 875. 特願2003-154841  
 876. 特願2003-155397  
 877. 特願2003-155407  
 878. 特願2003-158017  
 879. 特願2003-161005  
 880. 特願2003-164126  
 881. 特願2003-170051  
 882. 特願2003-170324  
 883. 特願2003-170325  
 884. 特願2003-170326  
 885. 特願2003-170327  
 886. 特願2003-170328  
 887. 特願2003-170329  
 888. 特願2003-170330  
 889. 特願2003-170573  
 890. 特願2003-171576  
 891. 特願2003-171619  
 892. 特願2003-172898  
 893. 特願2003-175819  
 894. 特願2003-177298  
 895. 特願2003-180198  
 896. 特願2003-182958  
 897. 特願2003-192763  
 898. 特願2003-192775  
 899. 特願2003-194837  
 900. 特願2003-197229

## 目録(10)

- |                    |                    |
|--------------------|--------------------|
| 901. 特願2003-198340 | 951. 特願2003-338191 |
| 902. 特願2003-204075 | 952. 特願2003-339542 |
| 903. 特願2003-205349 | 953. 特願2003-340181 |
| 904. 特願2003-205710 | 954. 特願2003-342519 |
| 905. 特願2003-206546 |                    |
| 906. 特願2003-207698 |                    |
| 907. 特願2003-207771 |                    |
| 908. 特願2003-207772 |                    |
| 909. 特願2003-207850 |                    |
| 910. 特願2003-270049 |                    |
| 911. 特願2003-271473 |                    |
| 912. 特願2003-272421 |                    |
| 913. 特願2003-275055 |                    |
| 914. 特願2003-277958 |                    |
| 915. 特願2003-279130 |                    |
| 916. 特願2003-283972 |                    |
| 917. 特願2003-284055 |                    |
| 918. 特願2003-286640 |                    |
| 919. 特願2003-289138 |                    |
| 920. 特願2003-293912 |                    |
| 921. 特願2003-296474 |                    |
| 922. 特願2003-298558 |                    |
| 923. 特願2003-299424 |                    |
| 924. 特願2003-303979 |                    |
| 925. 特願2003-304452 |                    |
| 926. 特願2003-304453 |                    |
| 927. 特願2003-305689 |                    |
| 928. 特願2003-305844 |                    |
| 929. 特願2003-306137 |                    |
| 930. 特願2003-307564 |                    |
| 931. 特願2003-313014 |                    |
| 932. 特願2003-315355 |                    |
| 933. 特願2003-318801 |                    |
| 934. 特願2003-321497 |                    |
| 935. 特願2003-322948 |                    |
| 936. 特願2003-324974 |                    |
| 937. 特願2003-326510 |                    |
| 938. 特願2003-327645 |                    |
| 939. 特願2003-327907 |                    |
| 940. 特願2003-328600 |                    |
| 941. 特願2003-328840 |                    |
| 942. 特願2003-330418 |                    |
| 943. 特願2003-330569 |                    |
| 944. 特願2003-331848 |                    |
| 945. 特願2003-332756 |                    |
| 946. 特願2003-333798 |                    |
| 947. 特願2003-333932 |                    |
| 948. 特願2003-334036 |                    |
| 949. 特願2003-334083 |                    |
| 950. 特願2003-336365 |                    |

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-040642
受付番号	20308550759
書類名	出願人名義変更届（一般承継）
担当官	雨宮 正明 7743
作成日	平成16年 3月15日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【提出された物件の記事】

【提出物件名】	委任状（代理権を証明する書面）	1
---------	-----------------	---

特願2003-040642

ページ： 1

出願人履歴情報

識別番号

[592256553]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1996年 7月24日

住所変更

東京都大田区石川町2-3-16-417

谷岡 明彦

特願 2003-040642

ページ： 2

出願人履歴情報

識別番号

[000006792]

1. 変更年月日

[変更理由]

1990年 8月28日

新規登録

埼玉県和光市広沢2番1号

住 所

氏 名

理化学研究所

特願2003-040642

ページ： 3

出願人履歴情報

識別番号

[302064588]

1. 変更年月日

[変更理由]

2002年11月12日

新規登録

住所 東京都渋谷区広尾1-11-5-1403  
氏名 株式会社 フューエンス

特願2003-040642

ページ： 4/E

出願人履歴情報

識別番号

[503359821]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

2003年10月 1日

新規登録

埼玉県和光市広沢2番1号

独立行政法人理化学研究所

出証番号 出証特2004-3024466